

明細書

中性子遮蔽材用組成物、遮蔽材、容器

5 技術分野

本発明は中性子遮蔽材用組成物に関する。更には、使用済核燃料の貯蔵および運搬用の容器であるキャスクに適用する材料であり、耐熱性が向上し、且つ中性子遮蔽性を確保した中性子遮蔽材用の組成物に関する。

10 背景技術

原子力発電所などの原子力施設で使用された核燃料は、通常、再処理工場に移送され、再処理に供される。しかし、現在では、このような使用済核燃料の発生量が再処理能力を超えているため、使用済核燃料は長期にわたって貯蔵保管する必要性が生じている。この際、使用済核燃料は輸送に適した放射能レベルにまで冷却された後、中性子遮蔽容器であるキャスクに入れて輸送されるが、この段階でも中性子などの放射線
15 線を放出しつづけている。中性子はエネルギーが高く、ガンマ線を発生して人体に重大な傷害を与えるため、この中性子を確実に遮蔽する材料の開発が必要とされている。

中性子はホウ素によって吸収されることが知られているが、ホウ素が中性子を吸収するためには、中性子を減速する必要がある。中性子を減速するための物質としては
20 水素が最適であることが知られている。このように、中性子遮蔽材用の組成物としては、ホウ素と水素の原子を多く含む必要がある。

さらに、中性子の発生源である使用済核燃料等は崩壊熱を生じるため、輸送や貯蔵のために密閉しておくと発熱し高温となる。この最高温度は使用済み核燃料の種類によって異なるが、高燃焼度対応の使用済み核燃料ではキャスク内での温度は200℃
25 付近にまで達するといわれている。そこで、中性子遮蔽材として用いるには、このよ

うな高温条件下で、使用済核燃料の貯蔵目安である約 60 年間耐えうることを望ましい。

このため、遮蔽材としては水素密度の高い物質、特に水の使用が提案され、一部実用にも供されている。しかし、水は液体であるため、取り扱いが困難で、特に輸送と貯蔵を目的とするキャスクには適さない。また、100℃以上に達するキャスク内で沸騰をおさえるのが困難であるという問題がある。

従来、中性子遮蔽材の一材料として樹脂組成物が用いられ、その樹脂組成物の一つにエポキシ樹脂が用いられてきた。一般的に、樹脂組成物の水素含有量と耐熱性とは相反関係にあり、水素含有量が多いものは耐熱性が低く、耐熱性が高いものは水素含有量が低い傾向にある。エポキシ樹脂は、耐熱性や硬化性には優れるものの、中性子を減速させるために必須な水素の含有量が少ないという傾向にあるため、これを水素含有量が多いアミン系の硬化剤で補う方法が一般的であった。

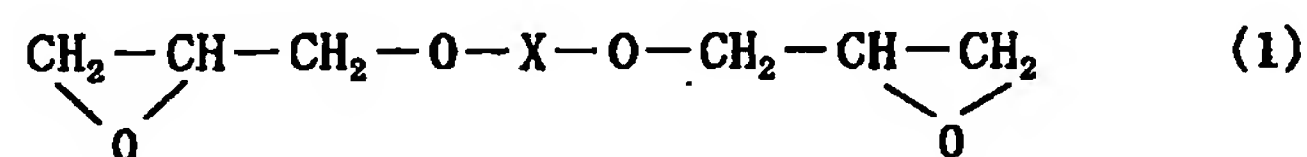
特開平 6-148388 号公報には、多官能アミン系エポキシ樹脂を用い、粘度を低下させて常温での作業性を向上させるとともに、ポットライフに優れた中性子遮蔽材用組成物が開示されている。また、特開平 9-176496 号公報には、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等からなる組成物をポリアミン系の硬化剤で硬化させた中性子遮蔽材が開示されている。

アミン系化合物は比較的水素含有量が多いため、中性子の吸収効果は向上するが、アミン系硬化剤に含まれる炭素と窒素の結合は熱により分解し易い。従って、従来のアミン系の硬化剤により硬化した樹脂からなる中性子遮蔽材よりも、新しい高燃焼度対応の使用済核燃料を貯蔵し保管するために必要な耐久性を有する組成物の開発が望まれる。

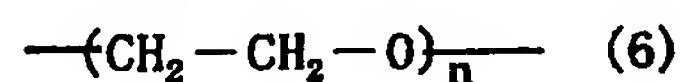
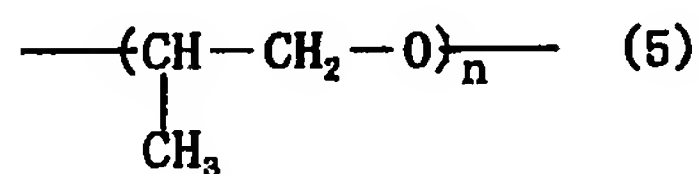
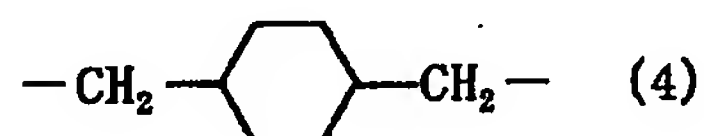
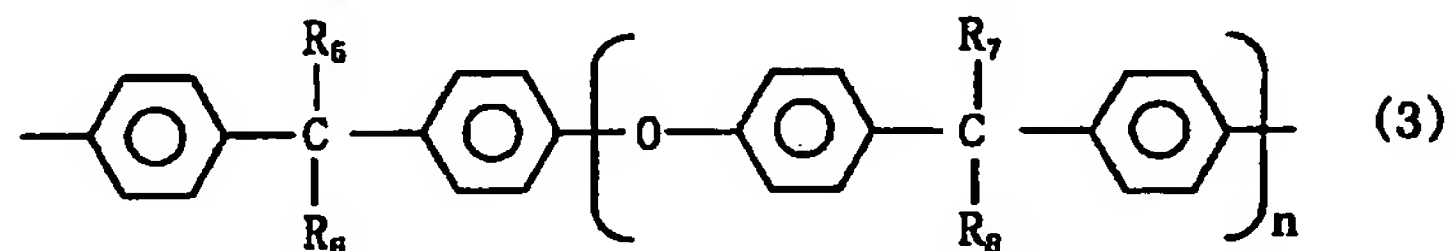
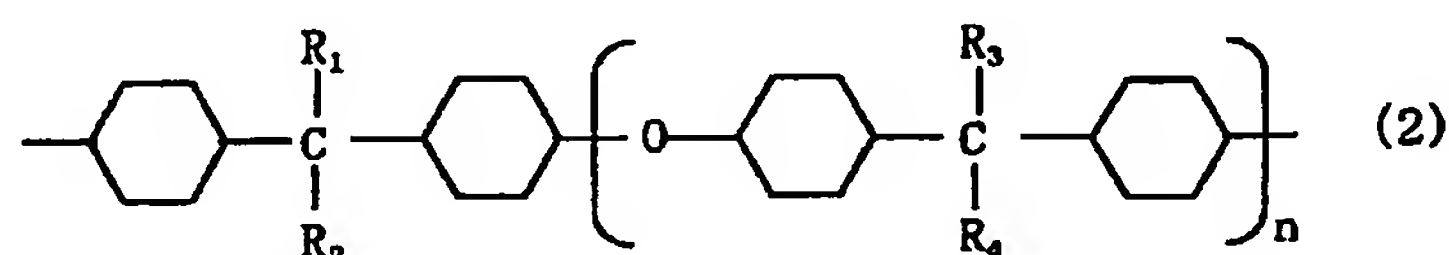
本発明は、従来の組成物に比べて、熱耐久性がより向上し、かつ、中性子の吸収を確保した中性子遮蔽材用組成物を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、重合開始剤と、重合成分と、密度増加剤と、ホウ素化合物とを含む中性子遮蔽材用組成物を提供する。本発明は、硬化剤を含まない中性子遮蔽材用組成物を提供するものである。重合成分としては、エポキシ成分を含むことが好ましい。また、エポキシ成分として、特に水素添加型エポキシ化合物を含むことが好ましい。ここで、水素添加型エポキシ化合物とは、ベンゼン環の少なくとも一部に水素を添加して、ベンゼン環の一部の共役状態を壊しつつも、環状構造を維持して水素の含有量を高めたエポキシ化合物をいう。また、本発明は、



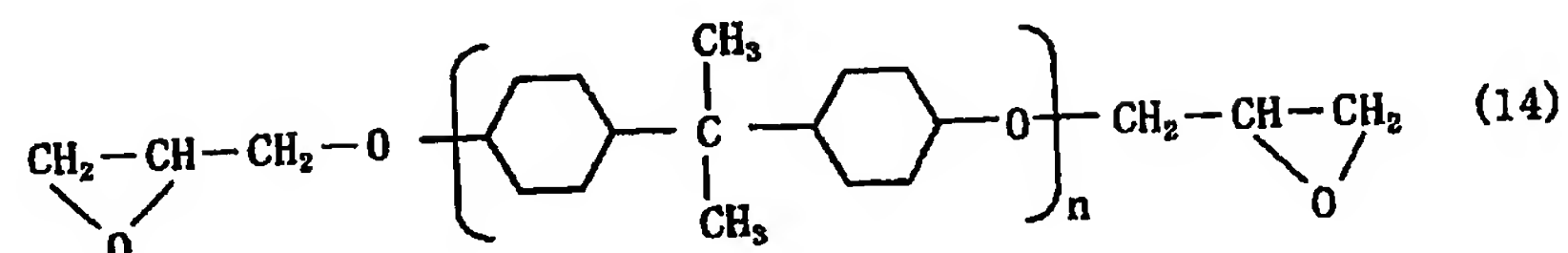
10 (構造式(1)中、Xは、



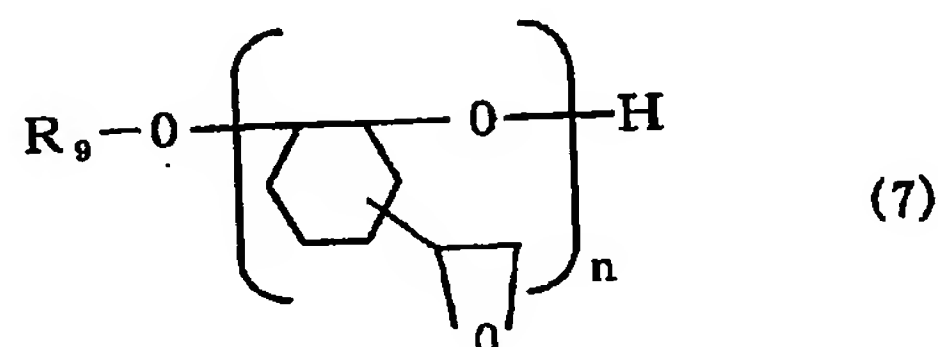
(構造式(2)中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して、 CH_3 、 H 、 F 、 Cl 、 Br からなる群から選択され、 $n=0 \sim 2$ であり、構造式(3)中、 $R_5 \sim R_8$ は、それぞれ独立して、 CH_3 、 H 、 F 、 Cl 、 Br からなる群から選択され、 $n=0 \sim 2$ であり、構造式(5)中、 $n=1 \sim 12$ であり、構造式(6)中、 $n=1 \sim 24$ である)のいずれ

れか、あるいは、Cが1～20のアルキル基から選択される1以上の化合物である)を含むことが好ましい。

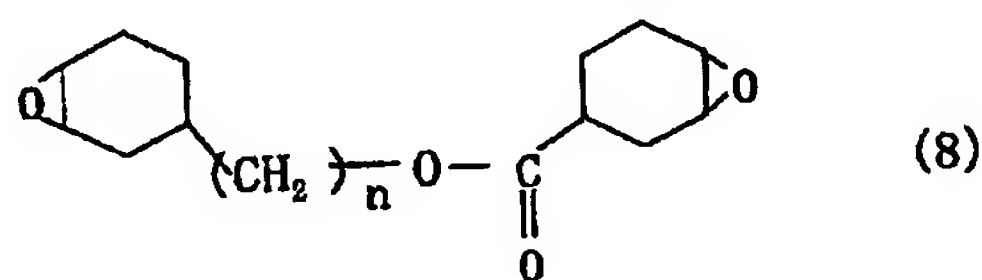
前記エポキシ成分が、



- 5 (構造式(14)中、 $n=1\sim3$)を含むことが好ましい。また、前記エポキシ成分が、

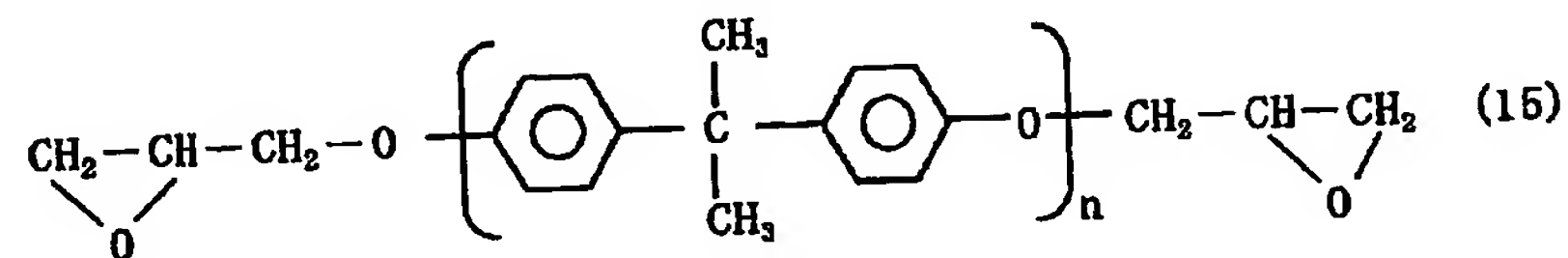


(構造式(7)中、 R_9 はCが1～10のアルキル基、またはHであり、 $n=1\sim24$)と、

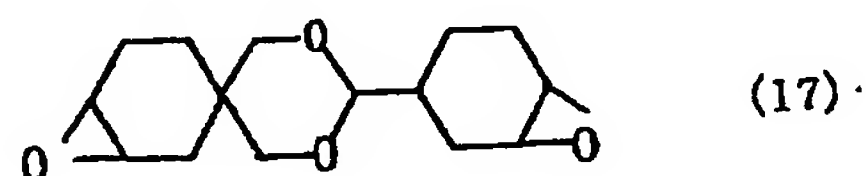


10

(構造式(8)中、 $n=1\sim8$)と、

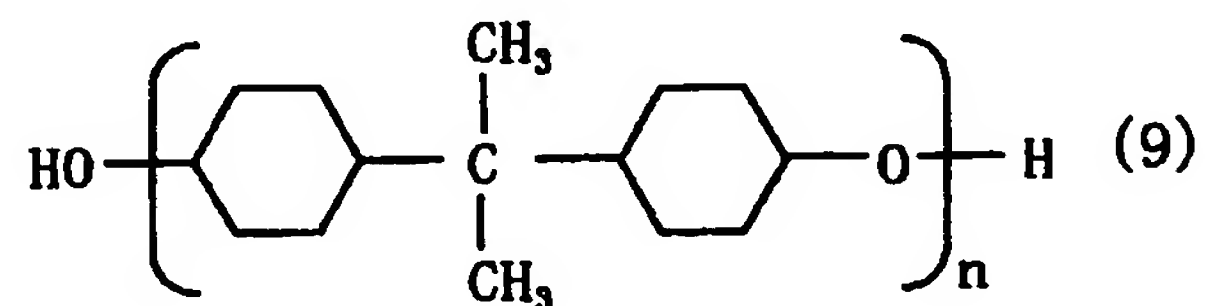


(構造式(15)中 $n=1\sim3$)と、



- 15 とからなる群から選択される1つ以上の化合物を含むことが好ましい。

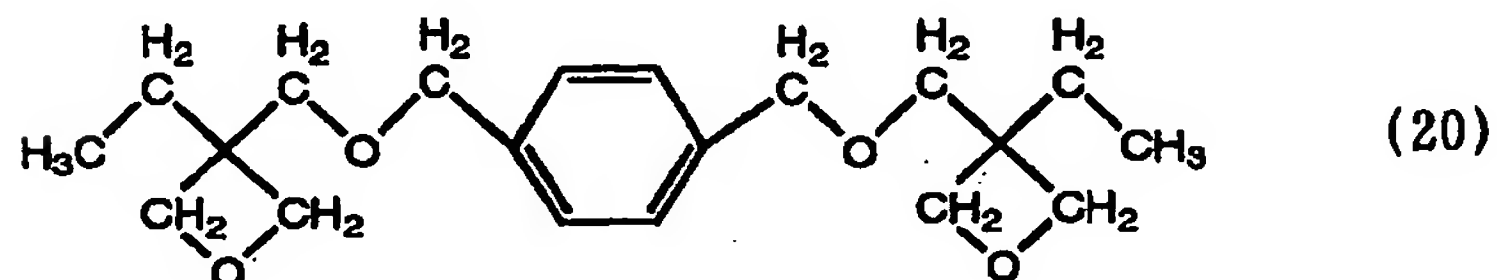
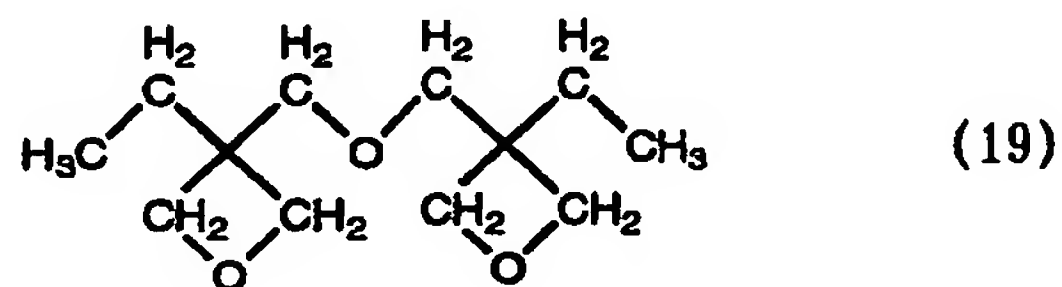
さらに本発明の中性子遮蔽材用組成物は、該組成物の水素含有量を増加させる化合物をさらに含むことが好ましく、前記水素含有量を増加させる化合物として、



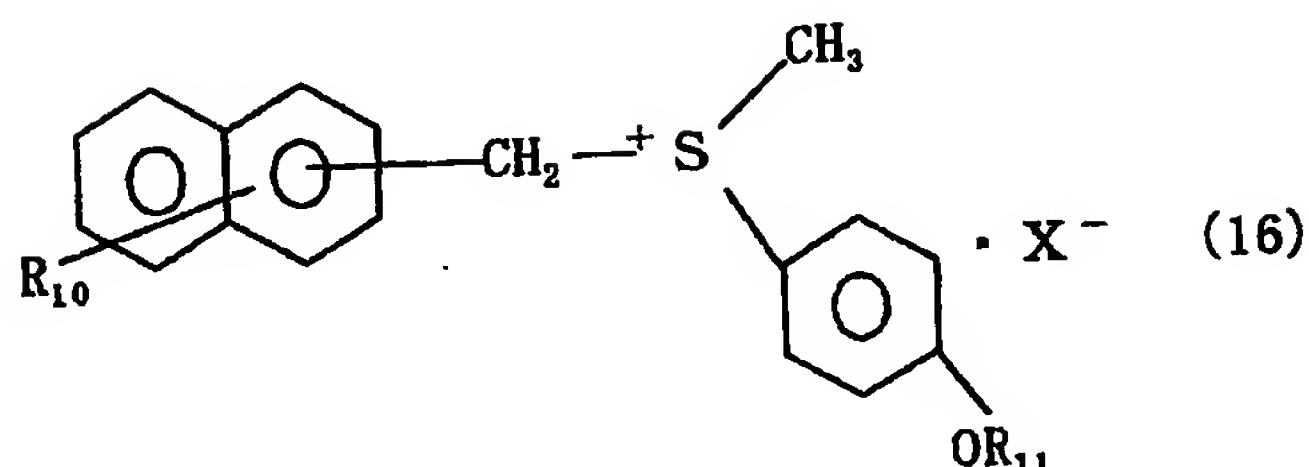
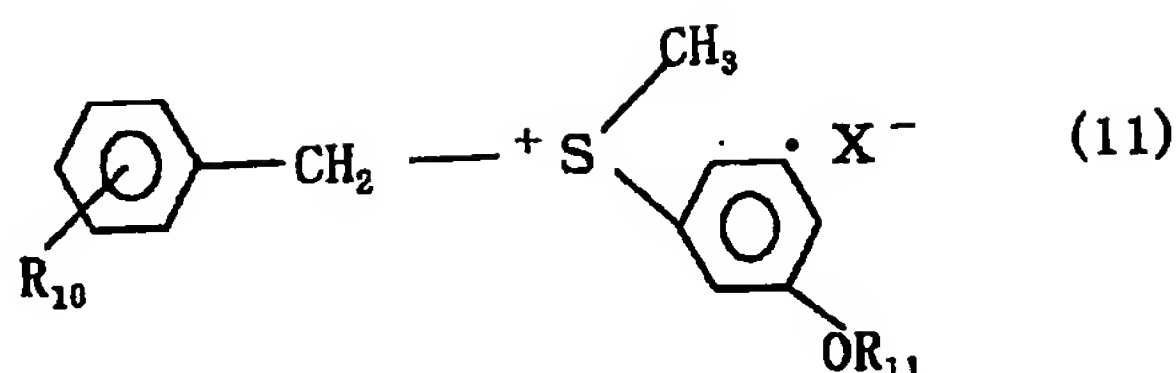
(構造式 (9) 中、 $n = 1 \sim 3$)

5 の少なくとも1種以上を含むことが好ましい。

重合成分としてオキセタン化合物を含むことが好ましく、オキセタン化合物が、



のうち、少なくとも1種以上を含むことが好ましい。さらに、前記重合開始剤が、カチオン重合開始剤を含むことが好ましく、前記カチオン重合開始剤が、



(構造式(11)、構造式(16)中、 R_{10} は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、メチル基であり、 R_{11} は、水素原子、 CH_3CO 、 CH_3OCO 、 X は SbF_6 、 PF_6 、 BF_4 、 AsF_6 である)を含むことが好ましい。

- 5 前記密度増加剤が、密度が $5.0 \sim 22.5 \text{ g/cm}^3$ の金属粉または金属の酸化物粉あるいはそれらの組み合わせであることが好ましい。

本発明の中性子遮蔽材用組成物は、充填剤をさらに含むことが好ましく、耐火材をさらに含むことが好ましい。前記耐火材が、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムの少なくとも1種以上を含むことが好ましい。水酸化マグネシウムは、海水のマグネシウムから得られた水酸化マグネシウムであることがさらに好ましい。

- 10 本発明はさらに、中性子遮蔽材用組成物により製造された中性子遮蔽材および中性子遮蔽容器を提供する。

- 15 本発明の組成物は、重合開始剤により重合可能な化合物、好ましくはエポキシ成分と重合開始剤とにより反応が進行し、熱に弱いアミン系の硬化剤を含まないため、本発明の組成物を材料とするキャスクは耐熱性が向上したものとなっている。また、組成物中の水素含有量も基準値を満足しており、中性子の遮蔽性能も確保している。さらに、本発明の組成物は密度増加剤を含有することで、二次ガンマ線の遮蔽性能を維持しな

がら中性子吸収量を上げることができ、これにより従来のように中性子遮蔽材本体の外側にガンマ線遮蔽用の構造物を配置することなく、中性子線の遮蔽性能を向上させることができる。

5 図面の簡単な説明

図1は、本発明による中性子遮蔽材用組成物の一実施の形態を示す概念図である。

図2は、本発明による中性子遮蔽材用組成物における密度増加剤と水素含有量との関係を示す特性図である。

図3は、本発明による密度増加剤の密度と中性子遮蔽体の外側の中性子線＋二次ガンマ線量相対比との関係を示す特性図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の態様を詳細に説明する。なお、以下に説明する実施の態様は、本発明を限定するものではない。本発明を通じて、重合成分とは、重合開始剤によって重合可能な化合物をいう。特には、本発明においては、以下のエポキシ成分とオキセタン成分を重合成分として含む。エポキシ成分とは、エポキシ環を有する化合物（以下、エポキシ化合物という）をいい、一種類のエポキシ化合物である場合も、二種類以上のエポキシ化合物の混合物である場合も含む。同様にオキセタン環を有する化合物をオキセタン化合物といい、一種類のオキセタン化合物である場合も、二種類以上のオキセタン化合物の混合物である場合も含む。

樹脂成分とは、以上のような重合成分と重合開始剤成分とをあわせたもの、及びこれらに水素含有量を増加させる化合物、例えばジオール等をあわせたものをいう。

本発明では、カチオン重合可能な化合物、特には、エポキシ化合物またはオキセタン化合物あるいはそれらの両方に重合開始剤成分を添加することにより、熱に弱いアミン部分を持つ硬化剤を使用せずに硬化させることを可能とする。従来の組成物は、

硬化剤にアミン化合物を用いるために耐熱性、特に長期高温状態下での耐熱分解性が低下した。本発明では、このような硬化剤を使用することなく硬化を可能とすることで、高温状態で結合が分解しやすい炭素と窒素の結合部分が存在しない樹脂を得ることができ、大きな耐熱性が期待できる。従って、従来のような硬化剤使用に伴う耐熱性低下がないため、重合成分の選択で水素添加量、耐熱性といった所望の性質を付加しうるという利点がある。

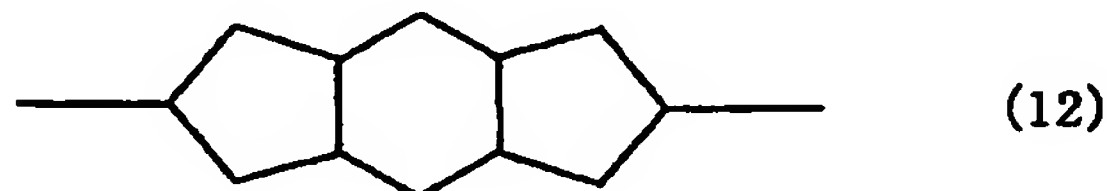
本発明は、好ましくは、重合成分と、重合開始剤成分と、密度増加剤と、中性子吸収剤であるホウ素化合物と、耐火材とを含んでなる組成物であり、硬化させて樹脂としたときに、耐熱性に優れ、高い中性子遮蔽効果を有することを特徴とする水素含有率が高い組成物である。具体的には、本発明の組成物には、硬化物の熱重量分析による重量残存率 90 重量%の温度が 330℃以上、好ましくは 350℃以上、樹脂成分全体に占める水素含有量が好ましくは 9.0 重量%以上、さらに好ましくは 9.8 重量%以上であることが求められる。これは、水素含有量が 9.0 重量%以上であれば、耐火材充填量の調整等で目的とする中性子遮蔽効果の確保を期待できるためである。

又、これに加えて更に詳細には、長期間高温密閉環境下での熱耐久後の硬化物の重量減少及び圧縮強度の低下が小さい程良く、例えば 190℃×1000hr の密閉熱耐久後の重量減少率は 0.5 重量%以下、好ましくは 0.2 重量%以下、圧縮強度は低下していないか、最も好ましくはむしろ上昇傾向にあることが求められる。

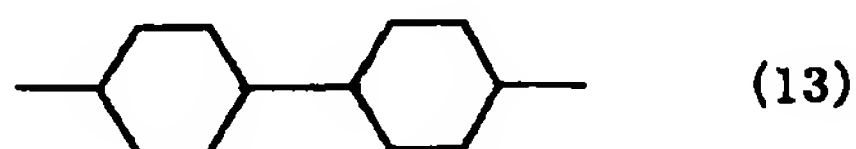
本発明の重合成分には、耐熱性の高い化合物を用いることが好ましい。特に、100℃以上、好ましくは 200℃付近における耐熱性が必要であるという観点から、エポキシ化合物が好ましく用いられる。

本発明のエポキシ成分には、カチオン系の重合開始剤成分を用いて重合することができるエポキシ環を有する化合物を用いる。耐熱性を向上させるためには、エポキシ成分の架橋密度が高いことが好ましい。また、環構造を多く含むと強固な構造となるため、耐熱性を向上させることができる。環構造には、例えば、ベンゼン環が挙げら

れる。ベンゼン環は剛直で耐熱性にはすぐれているが、本発明において中性子を減速する役割をもつ水素の含有量が少ないため、ベンゼン環に水素付加した化合物がさらに好ましい。耐熱性の高い剛直な構造としては、



5 で示される構造が好ましい。水素をより多く含有することが好ましいため、



で示される構造が最も好ましい。このような、ベンゼン環に水素を添加した環構造を有するエポキシ化合物は、本明細書を通じて、水素添加型エポキシ化合物という。水素添加型エポキシ化合物は、耐熱性のある構造を有し、水素含有率が高いことから、
10 本発明のエポキシ化合物として最も好ましい。

エポキシ成分は、一種類のエポキシ化合物でも、複数のエポキシ化合物を混合したものであってもよい。耐熱性、水素含有量増加といった所望の性能を付与することができるようにエポキシ化合物を選択する。

これらのエポキシ成分の組成は、樹脂成分の水素含有量が中性子を遮蔽するのに十分な量、好ましくは9.0重量%以上、さらに好ましくは9.8重量%以上になるように決定する。中性子遮蔽材の中性子遮蔽性能は中性子遮蔽材の水素含有量（密度）と中性子遮蔽材の厚さにより決定される。この値は、キャスクに求められる中性子遮蔽性能とキャスクの中性子遮蔽材の設計厚さから決定される中性子遮蔽材に要求される水素含有量（密度）をもとに、中性子遮蔽材に混練される耐火材や中性子吸収材の
20 配合量を考慮して樹脂成分に求められる水素含有量を算出した値を基準にしたものである。

このような観点から、エポキシ環を好ましくは複数有する化合物であって、剛直な

構造、または構造式(12)または構造式(13)で表されるような環構造を有し、かつ水素含有量が多い化合物が、本発明のエポキシ成分として適切である。このようなエポキシ成分は、一般に構造式(1)で表され、式中Xは、構造式(2)(式中 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して、 CH_3 、H、F、Cl、Brから選択され、 $n=0 \sim 2$ である)、構造式(3)(式中 $R_5 \sim R_8$ は、それぞれ独立して、 CH_3 、H、F、Cl、Brから選択され、 $n=0 \sim 2$ である)、構造式(4)、構造式(5)(式中、 $n=1 \sim 12$)、構造式(6)(式中、 $n=1 \sim 24$)から選択されることが好ましい。

中でも、水素含有量と耐熱性のバランスから、構造式(14)で表される水素添加ビスフェノールA型エポキシが、最も好適かつ重要なエポキシ成分として用いられる。

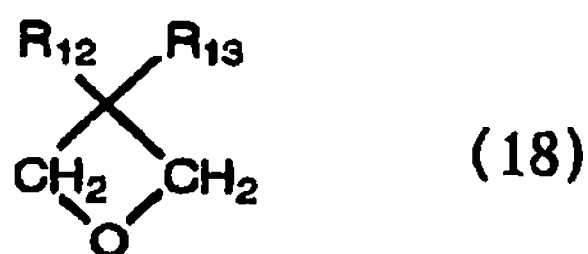
さらに耐熱性を付与するための成分として、ビスフェノールA型エポキシ(構造式(15))を添加することができる。ベンゼン環を有し、剛直な構造を有するからである。また、架橋密度が高く、耐熱性が良好であるといった観点からは、構造式(7)(式中、 R_9 はCが1~10のアルキル基、またはHであり、 $n=1 \sim 24$)、構造式(8)(式中、 $n=1 \sim 8$)、または構造式(17)を添加することが好ましい。

従って、例えば構造式(14)に、構造式(15)、構造式(7)、構造式(8)、構造式(17)からなる群から選択される少なくとも1以上の化合物を混合して用いることにより、所望の水素含有量および耐熱性を有する組成物とすることが可能となる。したがって、本発明のエポキシ成分は、構造式(14)で示されるエポキシ化合物を含み、さらに、構造式(15)、構造式(7)、構造式(8)、構造式(17)の全てを含んでもよく、それらのうちの一部を含んでもよい。これらのエポキシ化合物を用いて、考えられる全ての組み合わせが可能である。

この場合、樹脂成分全体に対し、構造式(14)の水素添加ビスフェノールA型エポキシを70重量%以上含むことが好ましく、構造式(15)のビスA型エポキシは20重量%以下、構造式(7)は30重量%以下、構造式(8)は25重量%以下、構造式(17)は30重量%以下の量で含むことが好ましい。

また、重合成分として、特に水素添加量を増大させる観点からはオキセタン化合物を用いることができる。オキセタン化合物は、エポキシと同様にカチオン重合が可能であり、水素含有量が豊富で且つ、耐熱性もある程度期待できる。

オキセタン化合物は、一般的に、構造式 (18)



5

(構造式 (18) 中、 R_{12} 、 R_{13} はそれぞれ独立して、H、ハロゲン、Cが1～8のアルキル、アルコール、その他の炭素と水素と酸素とからなる有機化合物を含む構造である) で表される。本発明で用いられるオキセタン化合物は、エーテル結合やベンゼン環を介して二つ以上のオキセタン環を有する化合物であってもよい。

- 10 本発明に使用するオキセタン化合物として、具体的には、構造式 (19)、構造式 (20) が好ましい。また、これらに限定されるものではなく、構造式 (19) と同様に、例えばエーテル結合や環構造等を介して少なくとも二つ以上のオキセタン環を有する化合物が好ましい。オキセタン環を多く含むことで、架橋密度の向上による耐熱性の付与が期待できるためである。また、本発明の組成物には、特に耐熱性の付与が求め
- 15 られるため、環構造、分枝構造等を多く有するオキセタン化合物が好ましい。

- オキセタン成分は、重合成分として、エポキシ化合物を使用することなく単独で用いることもできる。2つ以上のオキセタン化合物を用いることもできる。また任意のエポキシ成分と併用した重合成分として用いることができる。例えば、好ましい重合成分の組み合わせとしては、構造式 (19) のオキセタン成分と構造式 (7) のエポキシ成分、構造式 (19) のオキセタン成分と構造式 (8) のエポキシ成分、構造式
- 20 (19) のオキセタン成分と構造式 (17) のエポキシ成分などを用いることが可能である。

オキセタン化合物を用いた重合成分の組成比の一例としては、構造式 (19) を8

5. 5重量%と構造式(15)を14.5%含むものが挙げられる。または、構造式(19)を74.0重量%と構造式(20)を20.0重量%と構造式(7)を6.0%含むものが挙げられる。

重合開始剤としては、ラジカル系、アニオン系、カチオン系等に分類されそれぞれ
5 文献等で多数報告されているが、本発明では、カチオン系の重合開始剤が好ましく用
いられる。カチオン系の重合開始剤として著名なものの一例を表1に示す。また、熱
で重合を開始させることができるカチオン系熱重合開始剤としては旭電化工業(株)
のオプトンCPシリーズや三新化学(株)のSIシリーズ、ダイセル化学工業(株)
のDAICATEX-1等が挙げられる。本発明ではこれらの重合開始剤を用いるこ
10 とが可能であるが、それらには限定されない。

表1

一般的な重合開始剤成分

構造	商品名	供給元
$\text{Ph-S-Ph-S}^+\left(\text{Ph}\right)_2 \text{X}^-$	X=SbF ₆ UVI-6974	UCC
$\text{S}\left(\text{Ph-S}^+\left(\text{Ph}\right)_2 \text{X}^-\right)_2$	X=PF ₆ UVI-6990	UCC
$\text{R-Ph-S}^+\left(\text{Ph}\right)_2 \text{X}^-$	X=SbF ₆ UVI-6970 (SP-170)	旭電化
	X=PF ₆ UVI-6950 (SP-150)	
$\text{S}\left(\text{Ph-S}^+\left(\text{Ph}\right)_2 \text{PF}_6^-\right)_2$	Degacure K126	Degussa
	FX-512	3M
$\text{R-Ph-S}^+\left(\text{Ph}\right)_2 \text{X}^-$	X=SbF ₆ PIC-061T	日本化薬
	X=PF ₆ PIC-062T	
$\text{R-Ph-S}^+\left(\text{Ph}\right)_2 \text{X}^-$	X=SbF ₆ PIC-020T	日本化薬
	X=PF ₆ PIC-022T	
$\text{Ph-S}^+\left(\text{Ph}\right)_2 \text{X}^-$	合成スルホニウム塩	日本曹達
$\text{Ph-S}^+\left(\text{Ph}\right)_2 \text{SbF}_6^-$	UV-9380C	GE
$\text{Ph-S}^+\left(\text{Ph}\right)_2 \text{SbF}_6^-$	IOC-10	GE
$\text{Ph-S}^+\left(\text{Ph}\right)_2 \text{SbF}_6^-$	CD-1012	Sartomer
$\text{Ph-S}^+\left(\text{Ph}\right)_2 \text{X}^-$	2074	Rhone-Poulenc Chimie
$\text{Ph-S}^+\left(\text{Ph}\right)_2 \text{PF}_6^-$	Inuga-cure 261	Chiba-Geigy
$\text{Al}\left(\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5\right)_3$	Ph ₃ SiO-CH ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂	東芝

重合開始剤としては、好ましくは、構造式（１１）または構造式（１６）で示される化合物が添加される。重合開始剤は、樹脂成分全体を１００重量部とした場合に、０．５～６重量部で添加することが好ましく、１～３重量部で添加することがさらに好ましい。あまり多く添加しすぎると、組成物全体に占める水素含有量を低下させる

5 こととなるおそれがあるからである。

さらに、本発明の組成物には、水素含有量を増加させるために、エポキシ環を有しない化合物であって、水素を多く含有する化合物を添加することも可能である。これらの化合物は、エポキシ化合物のみで水素含有量を増加するには限界があるため、水素含有量が不足する場合に、任意選択的に添加することができる。このとき、添加する化合物が組成物の系全体の物性を大きく変えることのないように化合物を選択する必要がある。例えば、本発明のカチオン系の重合開始剤を含む組成物に、アミン系の化合物を混合すると、エポキシ成分の重合反応が進行しないため、アミン系化合物を加えることはできない。このような点を考慮して検討した結果、水素含有量を増加させるための化合物としては、例えば、ジオール類が適している。

15 ジオール類としては、エポキシ成分に可溶で且つエポキシ成分と重合可能であるものであれば適用可能であり、脂肪族ジオール、芳香族ジオール、脂環構造を有するジオール、ポリオールなどを使用することが出来るが、これらに限定されない。水素含有量の増加と耐熱性低下の抑制の点からは、好ましくは脂環構造を有するジオール、例えば構造式（９）、構造式（１０）で表される化合物を使用する。ジオール類の添加
20 量は、樹脂成分全体に対して、３０重量％以下であることが好ましく、２０重量％以下であることがさらに好ましい。

組成物の水素含有量を増加させるための化合物としては、ジオール類に限定されず、カチオン硬化が可能なオキセタン類やビニルエーテル類、及びジオール類と同様の効果を期待できる物として３官能以上の多官能型のアルコール類などを用いることも可能である。

25 能である。

密度増加剤は、密度の高い材料であり、中性子遮蔽体の比重を大きくすることができれば、他の成分に悪影響を与えない限りいかなる材料でもよい。ここで、ガンマ線を効果的に遮蔽する密度増加剤自体の密度は、 5.0 g/cm^3 以上、好ましくは $5.0 \sim 22.5 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $6.0 \sim 15 \text{ g/cm}^3$ である。 5.0 g/cm^3 以下だと中性子遮蔽能を損なわずにガンマ線を効果的に遮蔽するのは難しく、 22.5 g/cm^3 以上だと添加量に応じた効果が認められない。

密度増加剤としては、具体的には、金属粉または金属の酸化物粉等が挙げられる。密度増加剤として、好ましくは、融点が 350°C 以上の金属である Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Sb、Bi、U、W 等、および／または、融点が 1000°C 以上の金属の酸化物である NiO、CuO、ZnO、ZrO₂、SnO、SnO₂、WO₂、UO₂、PbO、WO₃、ランタノイド酸化物等が挙げられる。中でも Cu、WO₂、WO₃、ZrO₂、CeO₂ が特に好ましい。コスト面で利点を有するためである。密度増加剤は、1 種類で用いても、2 種以上を混合して用いてもよい。

密度増加剤の粒径は特に限定はされないが、粒径が大きいと密度増加剤が、製造中に沈降する恐れがあるので沈降しない程度で小さな粒径が好ましい。沈降しない粒径については、その他の条件（例えば、組成物の温度、粘度、硬化速度等）によって大きく作用されるため、単純に数値で規定できない。

密度増加剤を添加することにより、中性子遮蔽体の比重を上げることができ、ガンマ線をより効果的に遮蔽することができる。また、上記の金属粉や金属の酸化物粉を用いることで耐火性も向上させることができる。

また、樹脂成分以外の添加物の一部、主として耐火材の一部を密度増加剤で置換することによって、水素含有量を増加させることができる。主として耐火材の一部と一部置換を行うことにより、中性子遮蔽材用組成物の比重を維持 ($1.62 \sim 1.72 \text{ g/cm}^3$) しながら、エポキシ樹脂の量を多くすることができるため水素含有量の高い中性子遮蔽体を製造することができ、効果的に中性子を遮蔽することができる。すな

わち、中性子遮蔽能とガンマ線の遮蔽とを両立することが可能となる。

混合する密度増加剤の添加量は、上記中性子遮蔽材用組成物の比重（ $1.62 \sim 1.72 \text{ g/cm}^3$ ）を保つように適宜調節して添加することができる。具体的には、用いられる密度増加剤の種類、他の成分の種類や含有量等によって変動するため、規定することは困難であるが、例えば中性子遮蔽材用組成物全体中、 $5 \sim 40$ 質量%、好ましくは $9 \sim 35$ 質量%である。 CeO_2 を用いる場合は、 $15 \sim 20$ 質量%が特に好ましい。 5 質量%以下では添加の効果が認められにくく、 40 質量%以上だと中性子遮蔽材用組成物の比重を $1.62 \sim 1.72 \text{ g/cm}^3$ の範囲に保つことが困難となる。

本発明の組成物の中性子吸収剤として使用されるホウ素化合物には、炭化ホウ素、窒化ホウ素、無水ホウ酸、ホウ素鉄、灰ホウ石、正ホウ酸、メタホウ酸等があるが、
10 中性子遮蔽性能の点で炭化ホウ素が最も好ましい。

上記のホウ素化合物は、粉末が用いられるがその粒度及び添加量には特に制限はない。しかし、マトリックス樹脂のエポキシ樹脂内の分散性、中性子に対する遮蔽性を考慮すれば平均粒径は $1 \sim 200$ ミクロン程度が好ましく、 $10 \sim 100$ ミクロン程度がより好ましく、 $20 \sim 50$ ミクロン程度が特に好ましい。一方、添加量は後述の
15 充填剤も含めた組成物全体に対して 0.5 ないし 20 重量%の範囲が最も好ましい。 0.5 重量%未満では加えたホウ素化合物の中性子遮蔽材としての効果が低く、また、 20 重量%を超えた場合はホウ素化合物を均一に分散させることが困難になる。

本発明には充填剤として、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、酸化チタン、アスベスト、クレー、マイカ等の粉末の他、ガラス繊維等も用いられ、
20 また、必要に応じ炭素繊維等を添加しても良い。更に必要に応じて、離型剤としての天然ワックス、脂肪酸の金属塩、酸アミド類、脂肪酸エステル類等、難燃剤としての塩化パラフィン、ブロムトルエン、ヘキサブロムベンゼン、三酸化アンチモン等、着色剤としてのカーボンブラック、ベンガラ等の他、シランカップリング剤、チタンカ
25 ップリング剤等を添加することができる。

本発明に係る組成物において使用される耐火剤は、万一、火災に遭遇した場合でも、ある程度以上の中性子遮蔽能力を維持できるよう、中性子遮蔽材をある程度以上残存させることを目的としている。このような耐火材としては、特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムを使用することが好ましい。中でも、水酸化マグネシウムは
5 200℃近い高温でも安定に存在するため、特に好ましい。水酸化マグネシウムは、海水のマグネシウムから得られた水酸化マグネシウムであることが好ましい。海水のマグネシウムは純度が高いため、組成物中に占める水素の割合が相対的に高くなるためである。海水のマグネシウムは海水法やイオン苦汁法といった方法で製造することができる。もしくは、商品名：協和化学 キスマ2S Jで市販されているものを購入
10 して使用することができるが、かかる商品には限定されない。これら耐火剤の添加量は上記組成物全体中20～70重量%が好ましく、35～60重量%が特に好ましい。

本発明の組成物は、重合成分、例えばエポキシ成分とその他の添加剤とを混合後して樹脂組成物を調製し、これと耐火材や中性子吸収材等を混練した後、最後に重合開始剤を添加することによって調整する。重合条件としては、樹脂成分の組成によっても異なるが、50℃～200℃の温度条件において、1時間～3時間加熱を行うことが好ましい。さらには、このような加熱処理は2段階で行うことが好ましく、80℃～120℃で1時間～2時間加熱した後、120℃～180℃で、2時間から3時間加熱処理することが好ましいが、調製方法や硬化条件等これに限定されるものではない。
15

さらには、使用済核燃料の中性子を効果的に遮蔽して貯蔵・輸送するための容器、好ましくはキャスクを製造することができる。このような輸送用のキャスクは、公知技術を利用して製造することができる。例えば、特開 2000-9890 号公報に開示されたキャスクにおいて、中性子遮蔽体を充填する個所が設けられている。このような個所に、本発明の組成物を充填することができる。
20

25 このようなキャスク中の遮蔽体に限定されることなく、本発明の組成物は、中性子

の拡散を防止する装置や施設において、さまざまな個所に用いることができ、効果的に中性子を遮蔽することができる。

更に図面を用いて、樹脂成分と、密度増加剤と、耐火材とを用いた本発明の実施の形態の具体例について詳細に説明する。ここでは、説明のために、ホウ素化合物、充填剤を加えない実施の形態について説明するが、本発明はかかる実施形態には限定されない。

(第1の実施の形態)

図1は、本実施の形態による中性子遮蔽体の構成例を示す概念図である。すなわち、本実施の形態による中性子遮蔽体は、図1に示すように、重合成分と重合開始剤とを主体とする樹脂成分1に、耐火材2と、当該耐火材2よりも密度が高い密度増加剤3とを混合したものである。

ここで、特に密度増加剤3としては、金属粉あるいは金属の酸化物粉を混合したりすることにより、材料の密度を維持しながら（ $1.62 \sim 1.72 \text{ g/mL}$ の範囲）水素含有量を上げた中性子遮蔽体としている。混合する密度増加剤3の密度は、 5.0 g/mL 以上、好ましくは $5.0 \sim 22.5 \text{ g/mL}$ 、より好ましくは $6.0 \sim 15 \text{ g/mL}$ である。密度増加剤3としては、さらに、融点が 350°C 以上の金属粉あるいは融点が 1000°C 以上の金属の酸化物粉を混合することが好ましい。これらに該当する粉体の材料として、金属では、例えばCr、Mn、Fe、Ni、Cu、Sb、Bi、U、W等が挙げられる。また、金属の酸化物では、例えばNiO、CuO、ZnO、ZrO₂、SnO、SnO₂、WO₂、CeO₂、UO₂、PbO、PbO、WO₃等が挙げられる。

以上のように構成した本実施の形態による中性子遮蔽体においては、高分子を主体とした樹脂成分1に、耐火材2と、当該耐火材2よりも密度が高い密度増加剤3を混合させたことにより、密度を一定の値に維持しながら（ $1.62 \sim 1.72 \text{ g/mL}$ の範囲）、水素含有量を増加させることができる。すなわち、耐火材2は、中性子遮蔽材料1よりも密度がやや高く、やや少ない水素を含有する。そこで、耐火材2の一部を、

水素を含まない密度増加剤 3 で置き換え、密度が同等となるようにする。そして、それぞれの密度・水素含有量を計算して、適度な置き換えを行うことにより、水素含有量がやや小さい耐火材 2 部が高水素含有量の樹脂成分 1 で置換されて、水素含有量を増加させることができる。

- 5 この結果、二次ガンマ線の遮蔽性能を維持しながら中性子吸収量を上げることができ、これにより従来のように中性子遮蔽体本体の外側にガンマ線遮蔽用の構造物を配置することなく、中性子線の遮蔽性能を向上させることができる。

また、本実施の形態による中性子遮蔽体においては、混合する密度増加剤 3 の密度を、 5.0 g/mL 以上、好ましくは $5.0 \sim 22.5 \text{ g/mL}$ 、より好ましくは 6.0
10 $\sim 15 \text{ g/mL}$ にすることにより、上述した作用効果を、より一層顕著に奏することができる。

図 2 は、密度増加剤 3 の密度と水素含有量との関係を示す特性図である。図 2 では、水素含有量 0.0969 g/mL 、耐火材 2 : 水酸化マグネシウム、密度 1.64 g/mL の樹脂成分 1 に、密度が一定となるように耐火材 2 を密度増加剤 3 で置換して
15 いった時の水素含有量を示している。なお、耐火材 2 である水酸化マグネシウムの密度は、 2.36 g/mL である。図 2 から、効果が現われるのは、耐火材 2 の密度以上ではなく、樹脂成分 1、耐火材 2 によって異なるが、耐火材 2 の密度よりもやや高い密度が境界、すなわち密度増加剤 3 の密度が、 5.0 g/mL 以上、好ましくは 6.0 g/mL 以上となっていることがわかる。 22.5 g/mL 以上では添加量に応じた
20 効果は認められない。

図 3 は、密度増加剤 3 の密度と中性子遮蔽体中性子遮蔽体外側の中性子線+二次ガンマ線量相対比との関係を示す特性図である。図 3 では、水素含有量 0.0969 g/mL 、耐火材 2 : 水酸化マグネシウム、密度 1.64 g/mL のベース樹脂 1 に、密度が一定となるように耐火材 2 を密度増加剤 3 で置換していった時の遮蔽効果を示
25 している。なお、樹脂成分 1 の遮蔽外側線量を 1 としている。図 3 から、効果が認め

られるのは、密度増加剤 3 の密度が 5.0 g/mL 以上、より好ましくは 6.0 g/mL 以上となっていることがわかる。 22.5 g/mL 以上では添加量に応じた効果は認められない。

さらに、本実施の形態による中性子遮蔽体においては、密度増加剤 3 として、融点
5 が 350°C 以上の金属粉 (Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Sb、Bi、U、W 等) を混合するか、あるいは融点が 1000°C 以上の金属の酸化物粉 (NiO、CuO、ZnO、
ZrO₂、SnO、SnO₂、WO₂、CeO₂、UO₂、PbO、PbO、WO₃) を混合することにより、耐火性を向上させることができる。

上述したように、本実施の形態による中性子遮蔽体では、材料の密度を下げずに一
10 定の値に維持しながら水素含有量を増加させることができ、これにより従来のように
中性子遮蔽体本体の外側にガンマ線遮蔽用の構造物を配置することなく、中性子線の
遮蔽性能を向上させることが可能となる。

(第 2 の実施の形態)

本実施の形態による中性子遮蔽体は、前記図 1 に示すように、樹脂成分 1 であるエ
15 ポキシ成分と重合開始剤とに、耐火材 2 と、当該耐火材 2 よりも密度が高い密度増加
剤 3 とを混合し、硬化成形加工したものである。

また、混合する密度増加剤 3 の密度は、 5.0 g/mL 以上、好ましくは $5.0 \sim 22.5 \text{ g/mL}$ 、より好ましくは $6.0 \sim 15 \text{ g/mL}$ である。さらに、密度増加剤 3 としては、融点が 350°C 以上の金属粉を混合するか、あるいは融点が 1000°C 以上
20 の金属の酸化物粉を混合することが好ましい。これらに該当する粉体の材料として、
金属では、例えば Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Sb、Bi、U、W 等が挙げられる。
また、金属の酸化物では、例えば NiO、CuO、ZnO、ZrO₂、SnO、SnO₂、
WO₂、CeO₂、UO₂、PbO、PbO、WO₃ 等が挙げられる。

次に、以上のように構成した本実施の形態による中性子遮蔽体においては、樹脂成
25 分 1 に、耐火材 2 と、当該耐火材 2 よりも密度が高い密度増加剤 3 とを混合している

ことにより、材料の密度を下げずに一定の値に維持しながら（ $1.62 \sim 1.72 \text{ g/mL}$ の範囲）、水素含有量を増加させることができる。すなわち、耐火材 2 は、樹脂成分 1 よりも密度がやや高く、やや少ない水素が含有する。そこで、耐火材 2 の一部を、水素を含まない密度増加剤 3 で置き換え、密度が同等となるようにする。そして、それぞれの密度・水素含有量を計算して、適度な置き換えを行うことにより、水素含有量がやや小さい耐火材 2 部が高水素の樹脂成分 1 で置換されて、水素含有量を増加させることができる。

この結果、二次ガンマ線の遮蔽性能を維持しながら中性子吸収量を上げることができ、これにより従来のように中性子遮蔽材本体の外側にガンマ線遮蔽用の構造物を配置することなく、中性子線の遮蔽性能を向上させることができる。

また、本実施の形態による中性子遮蔽材においては、混合する密度増加剤 3 の密度を、 5.0 g/mL 以上、好ましくは $5.0 \sim 22.5 \text{ g/mL}$ 、より好ましくは $6.0 \sim 15 \text{ g/mL}$ にすることにより、上述した作用効果を、より一層顕著に奏することができる。

図 2 は、密度増加剤 3 の密度と水素含有量との関係を示す特性図である。図 2 では、水素含有量 0.0969 g/mL 、耐火材 2：水酸化マグネシウム、密度 1.64 g/mL のベース樹脂 1 に、密度が一定となるように耐火材 2 を密度増加剤 3 で置換していった時の水素含有量を示している。なお、耐火材 2 である水酸化マグネシウムの密度は、 2.36 g/mL である。図 2 から、効果が現われるのは、耐火材 2 の密度以上ではなく、ベース樹脂 1、耐火材 2 によって異なるが、耐火材 2 の密度よりもやや高い密度が境界、すなわち密度増加剤 3 の密度が、 5.0 g/mL 以上、より好ましくは 6.0 g/mL 以上となっていることがわかる。 22.5 g/mL 以上では添加量に応じた効果は認められない。

図 3 は、密度増加剤 3 の密度と中性子遮蔽体外側の中性子線＋二次ガンマ線量対比との関係を示す特性図である。図 3 では、水素含有量 0.0969 g/mL 、耐火

材 2 : 水酸化マグネシウム、密度 1.64 g/mL のベース樹脂 1 に、密度が一定となるように耐火材 2 を密度増加剤 3 で置換していった時の遮蔽効果を示している。なお、ベース樹脂 1 の遮蔽外側線量を 1 としている。図 3 から、効果が認められるのは、密度増加剤 3 の密度が 5.0 g/mL 以上、好ましくは 6.0 g/mL 以上となっていることがわかる。 22.5 g/mL 以上では添加量に応じた効果は認められない。

さらに、本実施の形態による中性子遮蔽体においては、密度増加剤 3 として、融点が 350°C 以上の金属粉 (Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Sb、Bi、U、W 等) を混合するか、あるいは融点が 1000°C 以上の金属の酸化物粉 (NiO、CuO、ZnO、ZrO₂、SnO、SnO₂、WO₂、CeO₂、UO₂、PbO、PbO、WO₃) を混合していることにより、耐火性を向上させることができる。

上述したように、本実施の形態による中性子遮蔽体でも、材料の密度を下げずに一定の値に維持しながら水素含有量を増加させることができ、これにより従来のように中性子遮蔽体本体の外側にガンマ線遮蔽用の構造物を配置することなく、中性子線の遮蔽性能を向上させることが可能となる。つまり、密度増加剤を用いることによりガンマ線の遮蔽性能を維持しながら中性子遮蔽効果をより上げることができるので、従来のように中性子遮蔽体本体の外側に重厚なガンマ線遮蔽用の構造物を配置する必要性を小さくすることができる。

実施例

以下に、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

実施例において、本発明の組成物を調製し、中性子遮蔽効果を調べた。通常は中性子遮蔽材用樹脂組成物に、密度増加剤として銅を 20 重量%程度、耐火材として水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等を全体の 40 重量%程度、及び中性子吸収剤として炭化ホウ素等のホウ素化合物を全体の 1 重量%程度を混合して、中性子遮蔽材

を作製する。しかし、ここでは樹脂成分、即ち、重合成分と重合開始剤成分等と密度増加剤とによる性能を評価すべく耐火材および中性子吸収剤は添加しないものを中心とした。

中性子遮蔽材に求められる性能としては、耐熱性（重量残存率、圧縮強度等）、耐火性、水素含有量（中性子遮蔽としての適性の判断目安として材料中の水素含有密度がある一定量以上あることが必要となる）等がある。耐火性は耐火材による部分が大であるため、中性子遮蔽材用樹脂組成物の評価としては重量残存率に見る耐熱性と水素含有量を評価した。重量残存率は、昇温時の重量変化を測定することにより、その耐熱性を評価するものである。測定にはTGAを用い、熱重量減少の測定条件は室温～600℃までを昇温速度 10℃/min、窒素雰囲気下にて測定した。また、樹脂に求められる水素含有量の基準値としては樹脂単体中での水素含有量を 9.8 重量%程度以上とした。

[実施例 1]

エポキシ樹脂として、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、YL6663、構造式（14））100gに、カチオン系重合開始剤SI-80（構造式（11））を1g添加し、重合開始剤が溶解するまで良く攪拌し、密度増加剤として、密度が 8.92 g/cm³の銅を50g混合して、中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

上記中性子遮蔽材用樹脂組成物の水素含有量を測定した結果、水素含有量は 9.8 重量%以上（10 重量%程度以上）で基準値を満足した。次に、組成物を 80℃×30min+150℃×2hr で硬化させ、その硬化物の熱重量減少をTGAにより測定した。熱重量減少の測定条件は RT～600℃までを昇温速度 10℃/min、窒素雰囲気下にて測定した。測定の結果、200℃での重量残存率 99.5 重量%以上、重量残存率 90 重量%の温度が 350℃以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

25 [実施例 2]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YL6663、構造式（14））84.6gと、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、エピコート828、構造式（15））15.4gを混合したものにカチオン系重合開始剤SI-80（構造式（11））を1g添加し、重合開始剤が溶解するまで
5 良く攪拌し、密度増加剤として、銅を50g混合して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

実施例1と同様の方法にて樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%程度で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃×2hrで硬化させ、実施例1と同様の方法にて熱重量減少を測定した
10 結果、200℃での重量残存率99.5重量%以上、重量残存率90重量%の温度が380℃以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

[実施例3]

エポキシ樹脂として、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YL6663、構造式（14））74.8g、多官能脂環型エポキシ樹脂（ダイセル化学（株）製、EHPE3
15 HPE3150、構造式（7））25.2gを混合し、110℃に保持してEHPE3150（固形）が溶解するまで良く攪拌した。EHPE3150溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下したらカチオン系重合開始剤SI-80（構造式（11））を1g添加し、重合開始剤が溶解するまで良く攪拌し、密度増加剤として、銅を50g混合して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

20 樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%程度で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃×2hrで硬化させ、実施例1と同様の方法にて熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率99.5重量%程度、重量残存率90重量%の温度が390℃以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

25 [実施例4]

エポキシ樹脂として、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YL 6 6 6 3、構造式（1 4））7 9. 4 g と、脂環型エポキシ樹脂（ダイセル化学（株）製、セロキサイド2 0 2 1 P、構造式（8））2 0. 6 g を混合したものにカチオン系重合開始剤SI-8 0（構造式（1 1））を1 g 添加し、重合開始剤が溶解するまで良く攪拌し、
5 密度増加剤として、銅を5 0 g 混合して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9. 8 重量%程度で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を8 0℃×3 0 m i n + 1 5 0℃×2 h r で硬化させ、実施例1と同様の方法にて熱重量減少を測定した結果、2 0 0℃での重量残存率9 9. 5 重量%以上、重量残存率9 0 重量%の温度が3 7 0℃以上と
10 極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

[実施例5]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YL 6 6 6 3、構造式（1 4））8. 2 3 g とビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート8 2 8、構造式（1 5））8. 8 5 g と、脂環型エポキシ樹脂（セロキサイド2 0 2 1 P、構造式
15 （8））8. 8 5 g を混合したものにカチオン系重合開始剤SI-8 0（構造式（1 1））を1 g 添加し、重合開始剤が溶解するまで良く攪拌し、密度増加剤として、銅を5 0 g 混合して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9. 8 重量%程度で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を8 0℃×3 0 m i n + 1 5 0℃
20 ×2 h r で硬化させ、実施例1と同様の方法にて熱重量減少を測定した結果、2 0 0℃での重量残存率9 9. 5 重量%以上、重量残存率9 0 重量%の温度が3 8 0℃以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

[実施例6]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YL 6 6 6 3、構造式（1 4））8 0. 9 g とビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート8 2 8、構
25 造式（1 4））8 0. 9 g とビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート8 2 8、構

造式(15)) 9.55 g と多官能脂環型エポキシ樹脂(EHPE 3150、構造式(7))
9.55 g を混合し、110℃に保持してEHPE 3150 (固形) が溶解するまで
良く攪拌した。EHPE 3150 溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下した
らカチオン系重合開始剤SI-80 (構造式(11)) を1 g 添加し、重合開始剤が溶
5 解するまで良く攪拌し、密度増加剤として、銅を50 g 混合して中性子遮蔽材用に用
いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%程度で基準
値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃
×2hr で硬化させ、実施例1と同様の方法にて熱重量減少を測定した結果、200℃
10 での重量残存率99.5重量%以上、重量残存率90重量%の温度が390℃以上と
極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

[実施例7]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂(YL6663、構
造式(14)) 77.3 g と脂環型エポキシ樹脂(セロキサイド2021P、構造式(8))
15 11.35 g と多官能脂環型エポキシ樹脂(EHPE 3150、構造式(7)) 11.
35 g を混合し、110℃に保持してEHPE 3150 (固形) が溶解するまで良く
攪拌した。EHPE 3150 溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下したらカ
チオン系重合開始剤SI-80 (構造式(11)) を1 g 添加し、重合開始剤が溶解す
るまで良く攪拌し、密度増加剤として、銅を50 g 混合して中性子遮蔽材用に用いる
20 樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%程度で基準
値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃
×2hr で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率99.5
重量%以上、重量残存率90重量%の温度が390℃以上と極めて良好な耐熱性、熱
25 安定性を示した。

[実施例 8]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YL 6 6 6 3、構造式 (1 4)) 8 0. 3 8 g とビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エピコート 8 2 8、構造式 (1 5)) 6. 5 4 g と脂環型エポキシ樹脂 (セロキサイド 2 0 2 1 P、構造式 (8)) 6. 5 4 g と多官能脂環型エポキシ樹脂 (EHPE 3 1 5 0、構造式 (7)) 6. 5 4 g を混合し、1 1 0℃に保持してEHPE 3 1 5 0 (固形) が溶解するまで良く攪拌した。EHPE 3 1 5 0 溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下したらカチオン系重合開始剤SI-80 (構造式 (1 1)) を1 g 添加し、重合開始剤が溶解するまで良く攪拌し、密度増加剤として、銅を5 0 g 混合して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9. 8 重量%程度で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を8 0℃×3 0 m i n + 1 5 0℃×2 h r で硬化させ、実施例 1 と同様の方法にて熱重量減少を測定した結果、2 0 0℃での重量残存率9 9. 5 重量%以上、重量残存率9 0 重量%の温度が4 0 0℃以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

[実施例 9]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YL 6 6 6 3、構造式 (1 4)) 6 3. 8 g と、脂環型エポキシ樹脂 (セロキサイド 2 0 2 1 P、構造式 (8)) 2 6. 2 g と、水添ビスフェノール (新日本理化 (株) 製、リカビノールHB、構造式 (9)) を1 0 g を混合し、1 0 0℃に保持してリカビノールHB (固形) が溶解するまで良く攪拌した。リカビノールHB 溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下したらカチオン系重合開始剤SI-80 (構造式 (1 1)) を1 g 添加し、重合開始剤が溶解するまで良く攪拌し、密度増加剤として、銅を5 0 g 混合して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9. 8 重量%程度で基準

値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を $80^{\circ}\text{C} \times 30\text{min} + 150^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ で硬化させ、実施例 1 と同様の方法にて熱重量減少を測定した結果、 200°C での重量残存率 99.5 重量%程度、重量残存率 90 重量%の温度が 380°C 以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

5 [実施例 10]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YL 6663、構造式 (14)) 66.1 g と脂環型エポキシ樹脂 (セロキサイド 2021 P、構造式 (8)) 23.9 g と、シクロヘキサンジメタノール (東京化成工業 (株) 製、構造式 (10)) 10 g を混合し、 100°C に保持してシクロヘキサンジメタノール (ワックス状) が溶解するまで良く攪拌した。シクロヘキサンジメタノール溶解後室温に放置し、室温付近まで温度が低下したらカチオン系重合開始剤 SI-80 (構造式 (11)) を 1 g 添加し、重合開始剤が溶解するまで良く攪拌し、密度増加剤として、銅を 50 g 混合して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は 9.8 重量%程度で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を $80^{\circ}\text{C} \times 30\text{min} + 150^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、 200°C での重量残存率 99.5 重量%程度、重量残存率 90 重量%の温度が 380°C 以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。

[実施例 11]

ここでは、中性子吸収剤および耐火材をさらに混合した中性子遮蔽材を評価した。エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YL 6663、構造式 (14)) 80.38 g とビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エピコート 828、構造式 (15)) 6.54 g と脂環型エポキシ樹脂 (セロキサイド 2021 P、構造式 (8)) 6.54 g と多官能脂環型エポキシ樹脂 (EHPE 3150、構造式 (7)) 6.54 g を混合し、 110°C に保持して EHPE 3150 (固形) が溶解するまで良く攪拌

した。EHPE3150溶解後、密度増加剤として、銅を39.0gと、水酸化マグネシウムを76.0gと、炭化ホウ素3.0gを混合・攪拌し170℃×2hr保持した。170℃×2hr保持後室温にて放置し、混合物の温度が室温程度になったらカチオン系重合開始剤SI-80（構造式（11））を2g添加し良く攪拌して中性子遮蔽材用組成物とした。

中性子遮蔽材に求められる水素含有量の目安としては、水素含有密度が0.096g/cm³以上である。調製した中性子遮蔽材組成物の水素含有密度を測定した結果、0.096g/cm³以上で基準値を満足した。又、別途測定した樹脂成分中の水素含有量は9.8重量%以上であった。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を170℃×4hrで硬化させ、実施例1と同様の方法にて熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率99.5重量%以上、重量残存率90重量%の温度が400℃以上と極めて良好な耐熱性、熱安定性を示した。また、上記硬化物を密閉容器に封入後、190℃×1000hrの耐熱耐久試験を行った。圧縮強度は試験前に比べ1.4倍以上上昇し、重量減少率も0.1%程度で極めて良好な耐久性を示した。

15 [実施例12]

エポキシ樹脂として水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YL6663、構造式（14））63.8gと脂環型エポキシ樹脂（セロキサイド2021P、構造式（8））26.2gと水添ビスフェノール（リカビノールHB、構造式（9））10gを混合し、100℃に保持してリカビノールHB（固形）が溶解するまで良く攪拌した。リカビノールHB溶解後、密度増加剤として、銅を39.0gと、水酸化マグネシウムを76.0gと、炭化ホウ素3.0gとを混合・攪拌し、170℃×2hr保持した。170℃×2hr保持後室温にて放置し、混合物の温度が室温程度になったらカチオン系重合開始剤SI-80L（構造式（11））を2g添加し良く攪拌して中性子遮蔽材用組成物とした。

25 中性子遮蔽材に求められる水素含有量の目安としては、水素含有密度が0.096

g/cm³ 以上であるが、調製した中性子遮蔽材組成物の水素含有密度を測定した結果、
0.096 g/cm³ 以上で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を
170℃×4hr で硬化させ、熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率
99.5重量%程度、重量残存率90重量%の温度が380℃以上と極めて良好な耐
5 熱性、熱安定性を示した。また、上記硬化物を密閉容器に封入後、200℃×500
hr の耐熱耐久試験を行った。圧縮強度は試験前に比べ1.2倍以上も上昇し、重量
減少率も0.1%程度で極めて良好な耐久性を示した。

次に比較例として、従来から用いられてきた、密度増加剤を含まない組成物による
中性子遮蔽材の性能を評価した。実施例と同様に、耐火材、中性子吸収剤は添加しな
10 かった。また、実施例と同様に、水素含有量は成分分析により、熱重量減少はTGA
で測定することにより求めた。

[比較例1]

エポキシ樹脂として実施例1と同様の構造式(14)で示される水素添加ビスフェ
ノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)、YL6663)82.5gと、
15 硬化剤としてイソホロンジアミン17.5gを良く攪拌して中性子遮蔽材用に用いる
樹脂組成物とした。これは、本発明と比較した硬化剤を用いた中性子遮蔽材の比較例
を示すものである。密度増加剤は添加しなかった。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%以上で基準
値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃×2hr で
20 硬化させ、実施例1と同様の方法にて熱重量減少を測定した結果、200℃での重量
残存率99.5重量%程度、重量残存率90重量%の温度が300℃程度であり、実
施例の一群と比較して耐熱性、熱安定性が劣った。

この組成系は実施例1と比較してカチオン系重合開始剤のかわりにアミン系硬化剤
を使用する点が大きく異なっている。実施例1と比較例1との比較から実施例1のよ
25 うに重合開始剤により硬化させることで耐熱性、熱安定性が向上することがわかる。

[比較例 2]

エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート 828、構造式（15））81.4 g と、硬化剤としてイソホロンジアミン 18.6 g を良く攪拌して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。密度増加剤は添加しなかった。

- 5 樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は8.2重量%以下で基準値を大きく下回り未達となった。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を 80℃×30min+150℃×2hr で硬化させ、実施例1と同様の方法にて熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率99.5重量%程度、重量残存率90重量%の温度が350℃程度と耐熱性、熱安定性は良かった。

- 10 この組成系は耐熱性、熱安定性的には良好だが、水素含有量の点から中性子遮蔽材用樹脂組成物としては不適であった。また、この組成系は比較例2と比較してカチオン系重合開始剤のかわりにアミン系硬化剤を使用する点が大きく異なっている。比較例2と比較例3の比較からも、重合開始剤により硬化させることで耐熱性、熱安定性が向上することがわかる。

15 [比較例 3]

エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート 828、構造式（15））とポリアミン系の硬化剤を1:1（化学量論的に等量となる）の割合で混合・攪拌して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。密度増加剤は添加しなかった。

- 20 樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%以上で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を 80℃×30min+150℃×2hr で硬化させ、実施例1と同様の方法にて熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率99重量%以下、重量残存率90重量%の温度が300℃以下であり、実施例の一群と比較して耐熱性、熱安定性は劣った。

- 25 この組成系は従来から使用されている中性子遮蔽材用の樹脂組成物と同様の系を模倣したものだが、比較例4は水素含有量の点からは適性があるが、耐熱性、熱安定性

的には実施例の一群と比較して低い値であり、実施例の一群が耐熱性、熱安定性的に優れていることがわかる。

[比較例 4]

エポキシ樹脂としてポリプロピレングリコールの両末端のOHをそれぞれグリシジルエーテルに置換した構造を持つエポキシ樹脂（エポキシ等量190）81.7gと、
5 硬化剤としてイソホロンジアミン18.3gを良く攪拌して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。密度増加剤は添加しなかった。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%以上で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃
10 ×2hrで硬化させ、実施例1と同様の方法にて熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率99.5重量%以下、重量残存率90重量%の温度が250℃程度未満であり、実施例の一群と比較して耐熱性、熱安定性が極めて劣った。

[比較例 5]

エポキシ樹脂として1,6ヘキサンジグリシジルエーテル（エポキシ等量155）
15 78.5gと、硬化剤としてイソホロンジアミン21.5gを良く攪拌して中性子遮蔽材用に用いる樹脂組成物とした。密度増加剤は添加しなかった。

樹脂組成物中の水素含有量を測定した結果、水素含有量は9.8重量%以上で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃
20 ×2hrで硬化させ、実施例1と同様の方法にて熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率99.5重量%以下、重量残存率90重量%の温度が300℃未満であり、実施例の一群と比較して耐熱性、熱安定性が劣った。

[比較例 6]

ここでは、従来型の樹脂成分に中性子吸収剤を添加して、中性子遮蔽効果を評価した。エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート828、構造
25 式（15））50gとポリアミン系の硬化剤50gを混合・攪拌したものに水酸化マグ

ネシウムを146.5 gと炭化ホウ素3.5 gを混合・攪拌して中性子遮蔽材用組成物とした。密度増加剤は添加しなかった。

中性子遮蔽材に求められる水素含有量の目安としては、水素含有密度が0.096 g/cm³以上であるが、調製した中性子遮蔽材組成物の水素含有密度を測定した結果、
5 0.096 g/cm³以上で基準値を満足した。一方、上記中性子遮蔽材用樹脂組成物を80℃×30min+150℃×2hrで硬化させ、実施例1と同様の方法にて熱重量減少を測定した結果、200℃での重量残存率99重量%以下、重量残存率90重量%の温度が300℃以下であり、実施例の一群と比較して耐熱性、熱安定性は劣った。

10 また、上記硬化物を密閉容器に封入後、190℃×1000hrの耐熱耐久試験を行った。圧縮強度は試験前に比べ3割以上低下し、高温環境下での耐久性は低いものとなった。

この組成系は従来から使用されている中性子遮蔽材用組成物と同様の系を模擬したものだが、比較例6は水素含有量の点からは適性があるが、耐熱性、熱安定性的には
15 実施例11及び実施例12と比較して低い値であり、実施例が耐熱性、熱安定性的に優れていることがわかる。

以上の、実施例、比較例から、同じ重合成分で比較したとき、アミン系硬化剤で硬化した樹脂に比べ、本発明の重合開始剤により硬化した樹脂では、重量残存率90重量%時点の温度が、平均して30～50℃上昇し耐熱性の高いものとなっていること
20 がわかった。

本発明の中性子遮蔽材用組成物により得られた中性子遮蔽材は、カチオン系重合開始剤を用いて耐熱性のある重合成分を硬化させるものである。高温条件下で分解しやすい結合を有する硬化剤成分を用いることなく重合可能な本発明の組成物は、硬化して遮蔽剤としたときに、耐熱温度が上昇し、かつ中性子遮蔽効果も確保したものである。
25 る。従って、本発明は使用済核燃料の長期にわたる貯蔵にも耐えることができる中性

子遮蔽材用組成物を提供することができる。さらに、本発明の組成物は密度増加剤を含有することで、二次ガンマ線の遮蔽性能を維持しながら中性子吸収量を上げることができる。

請求の範囲

1. 重合開始剤と、重合成分と、密度増加剤と、ホウ素化合物とを含む中性子遮蔽材用組成物。

5

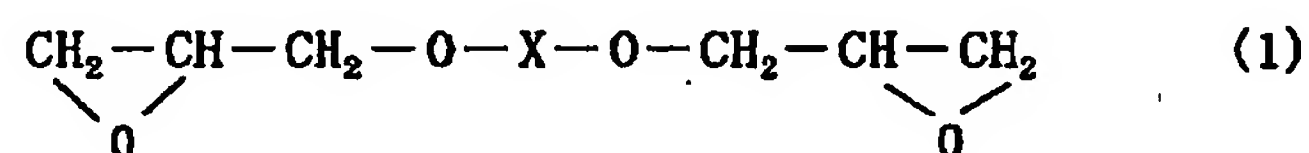
2. 硬化剤を含まないことを特徴とする請求項1に記載の中性子遮蔽材用組成物。

3. 前記重合成分がエポキシ成分を含む請求項1または2のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

10

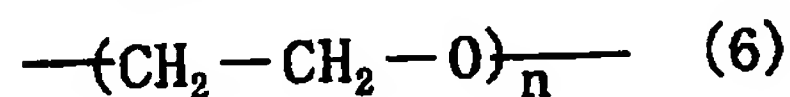
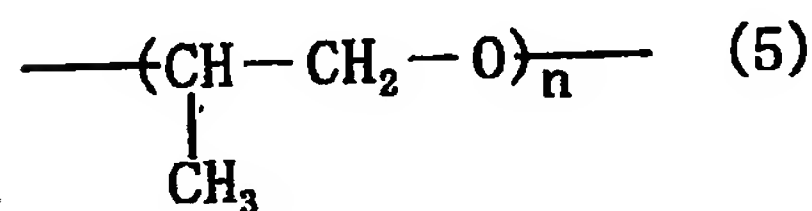
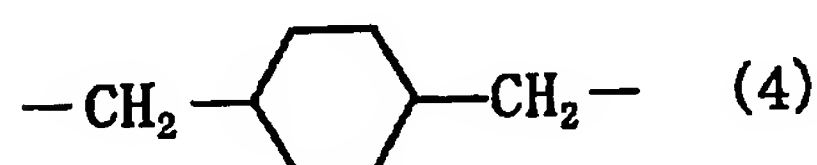
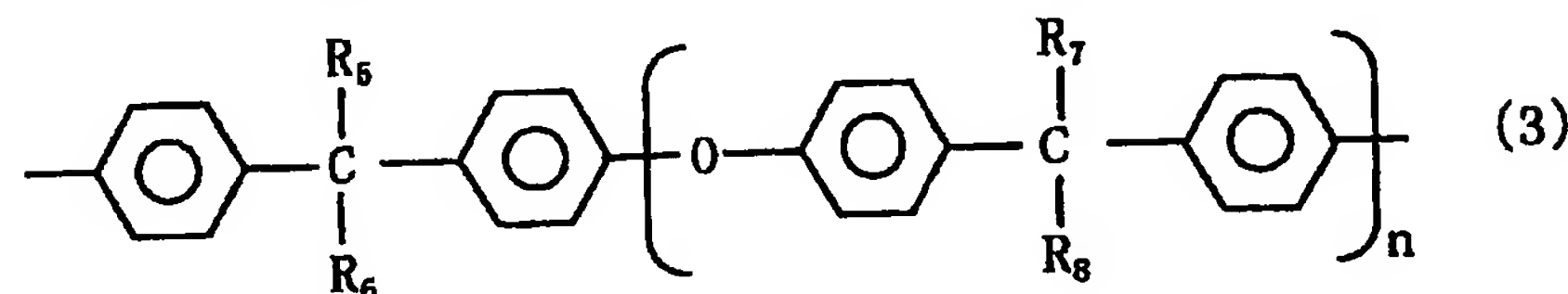
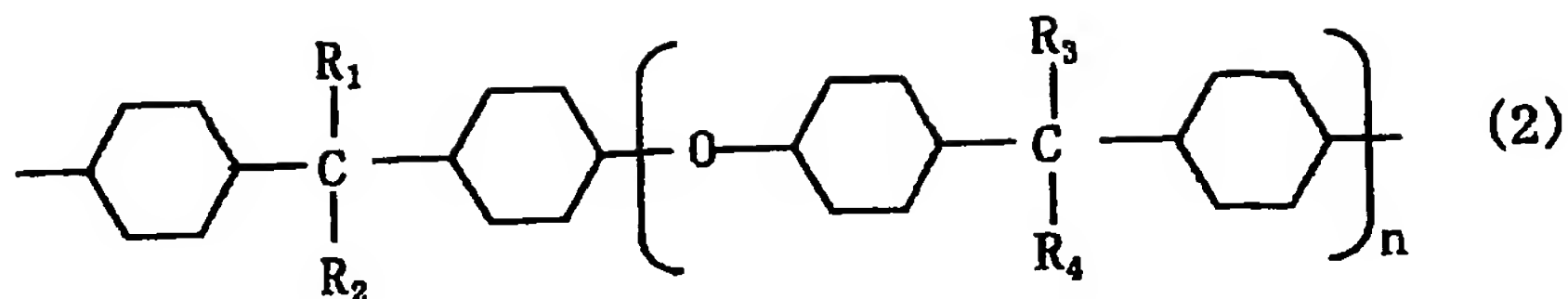
4. 前記エポキシ成分が、水素添加型エポキシ化合物を含む請求項3に記載の中性子遮蔽材用組成物。

5. 前記エポキシ成分が、



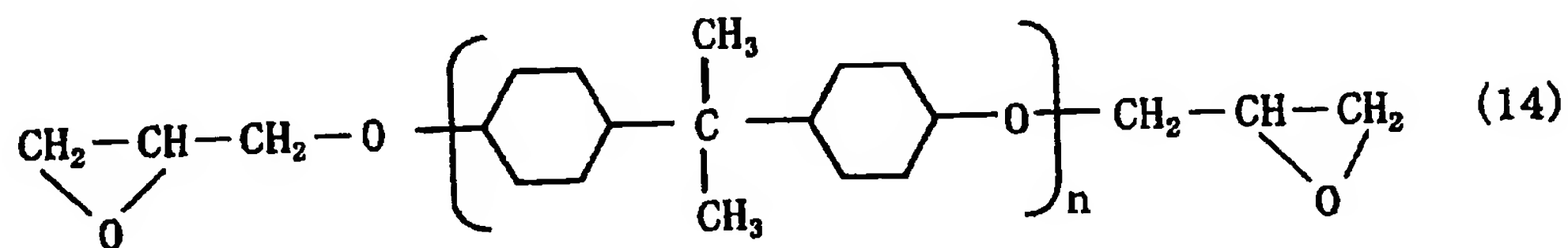
15

(構造式(1)中Xは、



(構造式 (2) 中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、それぞれ独立して、 CH_3 、 H 、 F 、 Cl 、 Br かなる群から選択され、 $n = 0 \sim 2$ であり、構造式 (3) 中、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ は、それぞれ独立して、 CH_3 、 H 、 F 、 Cl 、 Br かなる群から選択され、 $n = 0 \sim 2$ であり、構造式 (5) 中、 $n = 1 \sim 12$ であり、構造式 (6) 中、 $n = 1 \sim 24$ である) のいずれか、あるいは、 C が $1 \sim 20$ のアルキル基かなる群から選択される 1 以上の化合物である) を含む請求項 3 または 4 に記載の中性子遮蔽材用組成物。

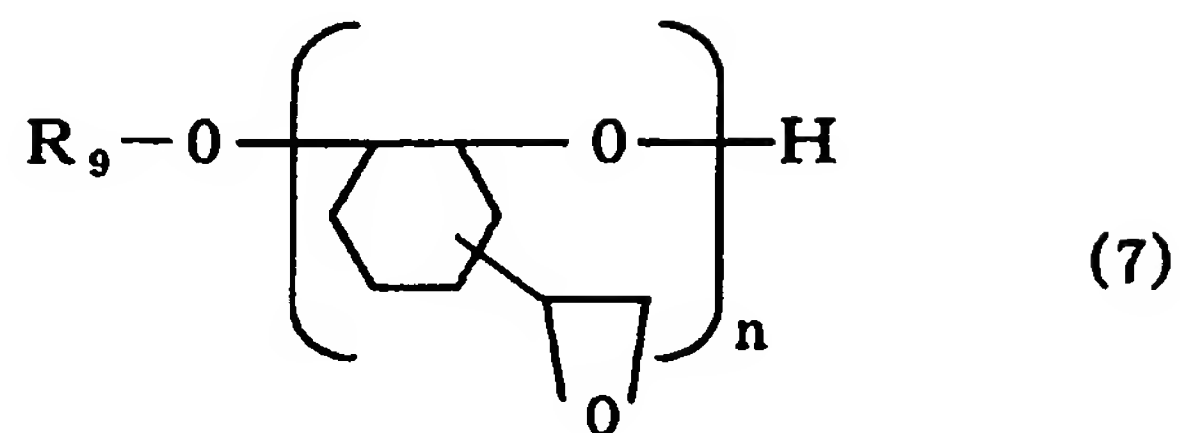
6. 前記エポキシ成分が、



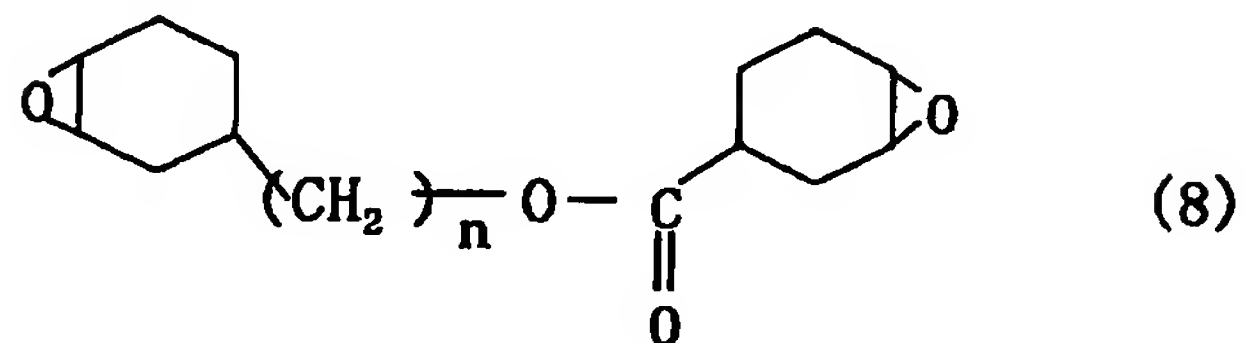
10

(構造式 (14) 中、 $n = 1 \sim 3$) を含む請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

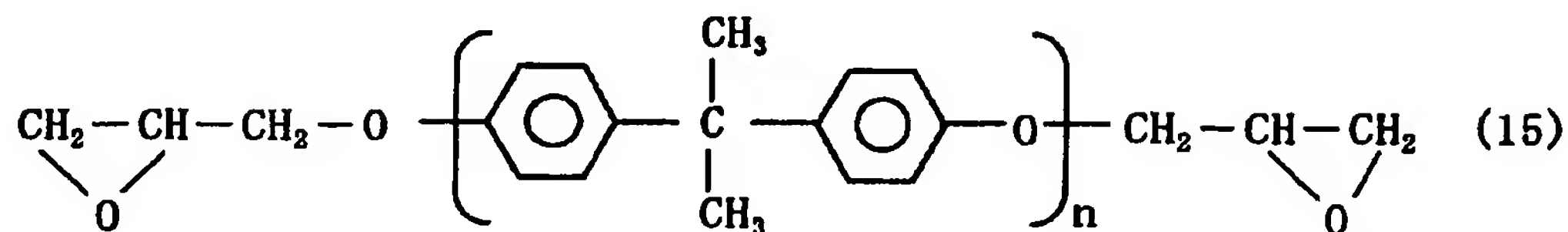
7. 前記エポキシ成分が、



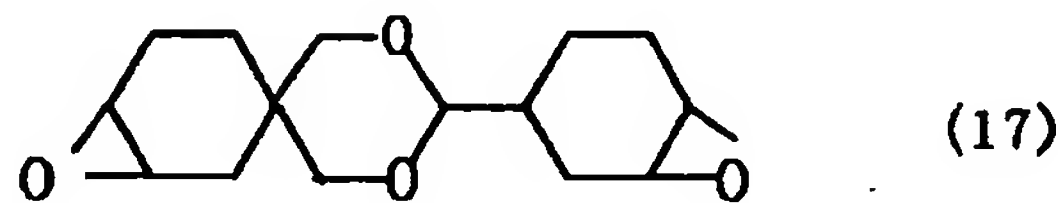
(構造式(7)中、 R_9 はCが1～10のアルキル基、またはHであり、 $n=1\sim24$)
5 と、



(構造式(8)中、 $n=1\sim8$)と、



(構造式(15)中、 $n=1\sim3$)と、

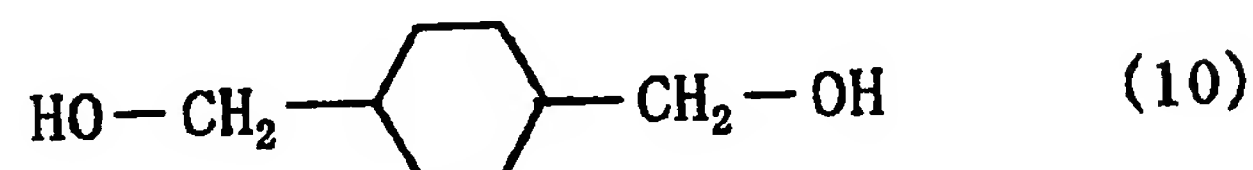
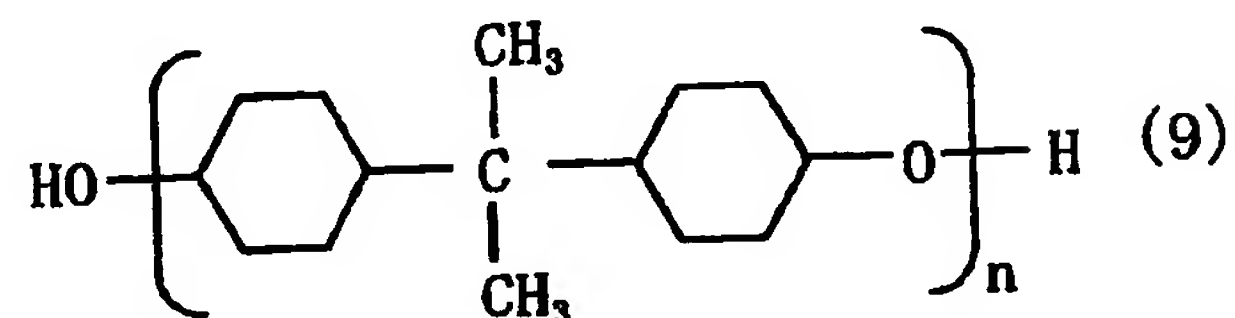


10

とからなる群から選択される1つ以上の化合物を含む請求項3～6のいずれかに記載
の中性子遮蔽材用組成物。

8. 前記組成物の水素含有量を増加させる化合物をさらに含むことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

9. 前記水素含有量を増加させる化合物が、

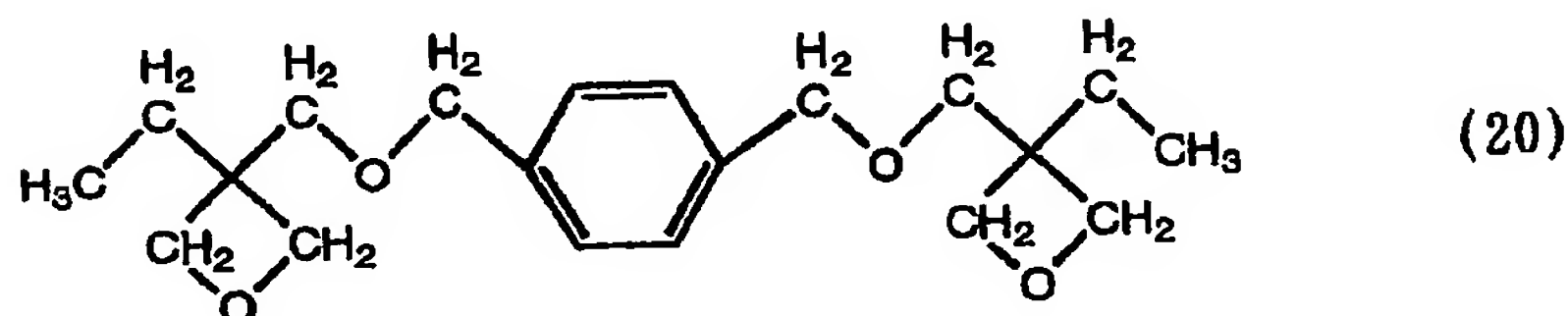
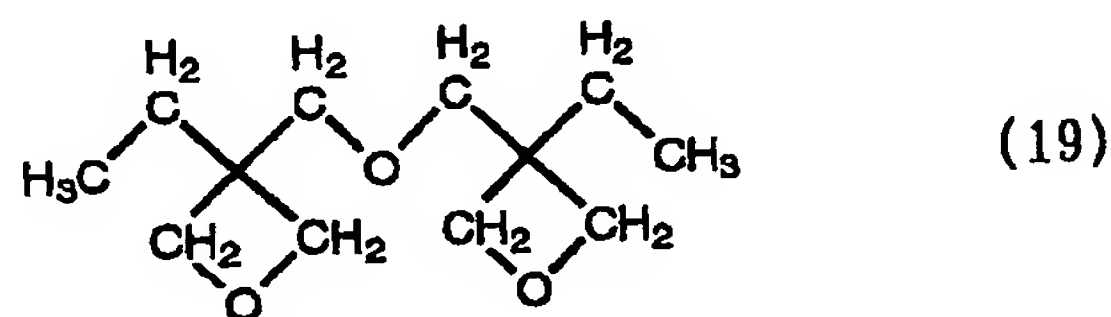


5

(構造式(9)中、 $n = 1 \sim 3$)のうち、少なくとも1種以上を含むことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

10. 重合成分として、オキセタン化合物を含む請求項1～9のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

11. 前記オキセタン化合物が、



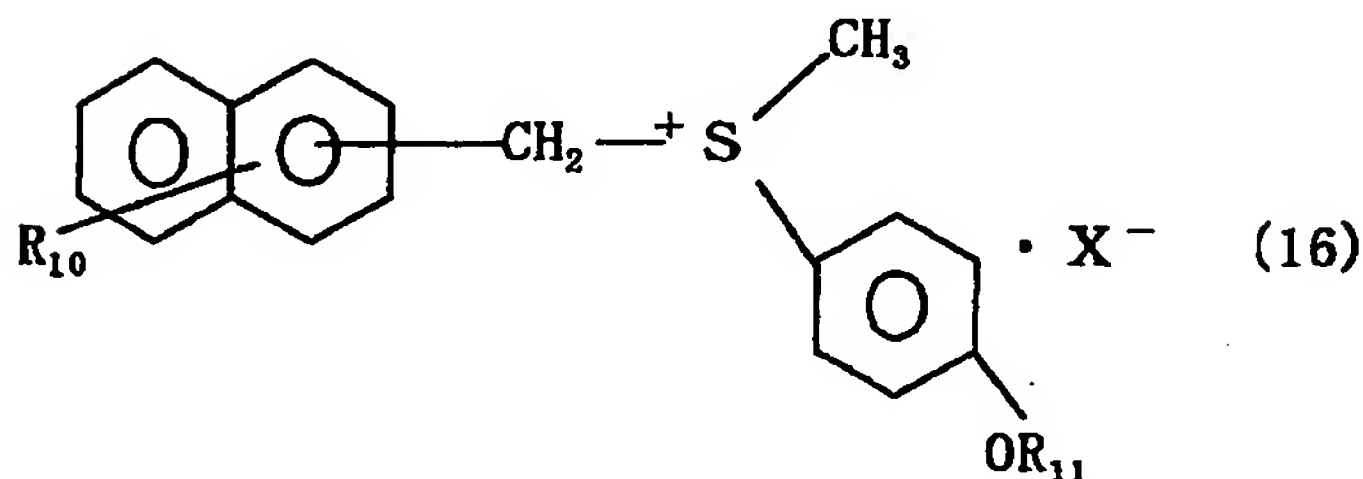
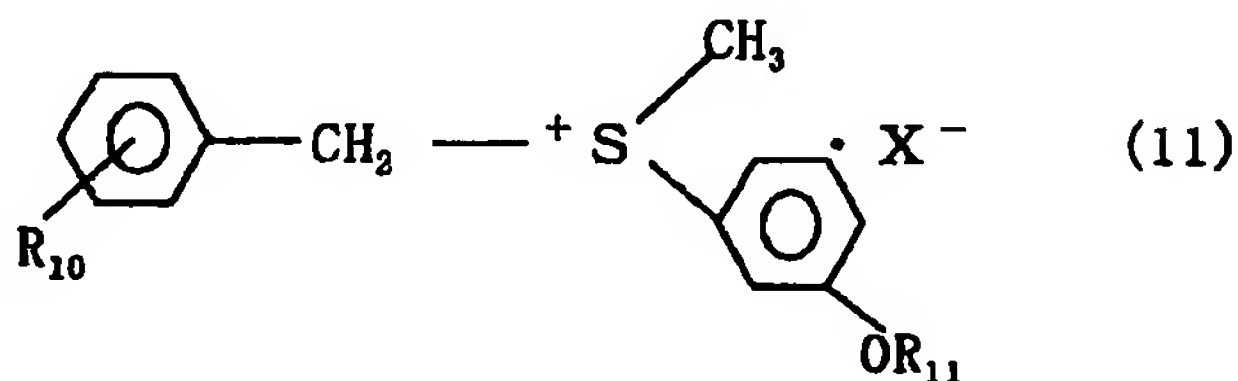
のうち少なくとも1種以上を含むことを特徴とする請求項10に記載の中性子遮蔽材

用組成物。

12. 前記重合開始剤が、カチオン重合開始剤を含む請求項1～11のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

5

13. 前記カチオン重合開始剤が、



(構造式(11)、構造式(16)中、 R_{10} は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、メチル基であり、 R_{11} は、水素原子、 CH_3CO 、 CH_3OCO 、 X は SbF_6 、 PF_6 、 BF_4 、 AsF_6 である)を含む請求項12に記載の中性子遮蔽材用組成物。

14. 充填剤をさらに含む請求項1～13のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

15. 耐火材をさらに含む請求項1～14のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

16. 前記耐火材が、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムのうち少なくとも1種以上を含むことを特徴とする請求項15に記載の中性子遮蔽材用組成物。

17. 前記密度増加剤が、密度が $5.0 \sim 22.5 \text{ g/cm}^3$ の金属粉または金属の酸化物粉あるいはそれらの組み合わせである請求項1～16のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物。

18. 請求項1～17のいずれかに記載の中性子遮蔽材用組成物により製造された中性子遮蔽材。

10

19. 請求項18に記載の中性子遮蔽材により製造された中性子遮蔽容器。

FIG.1

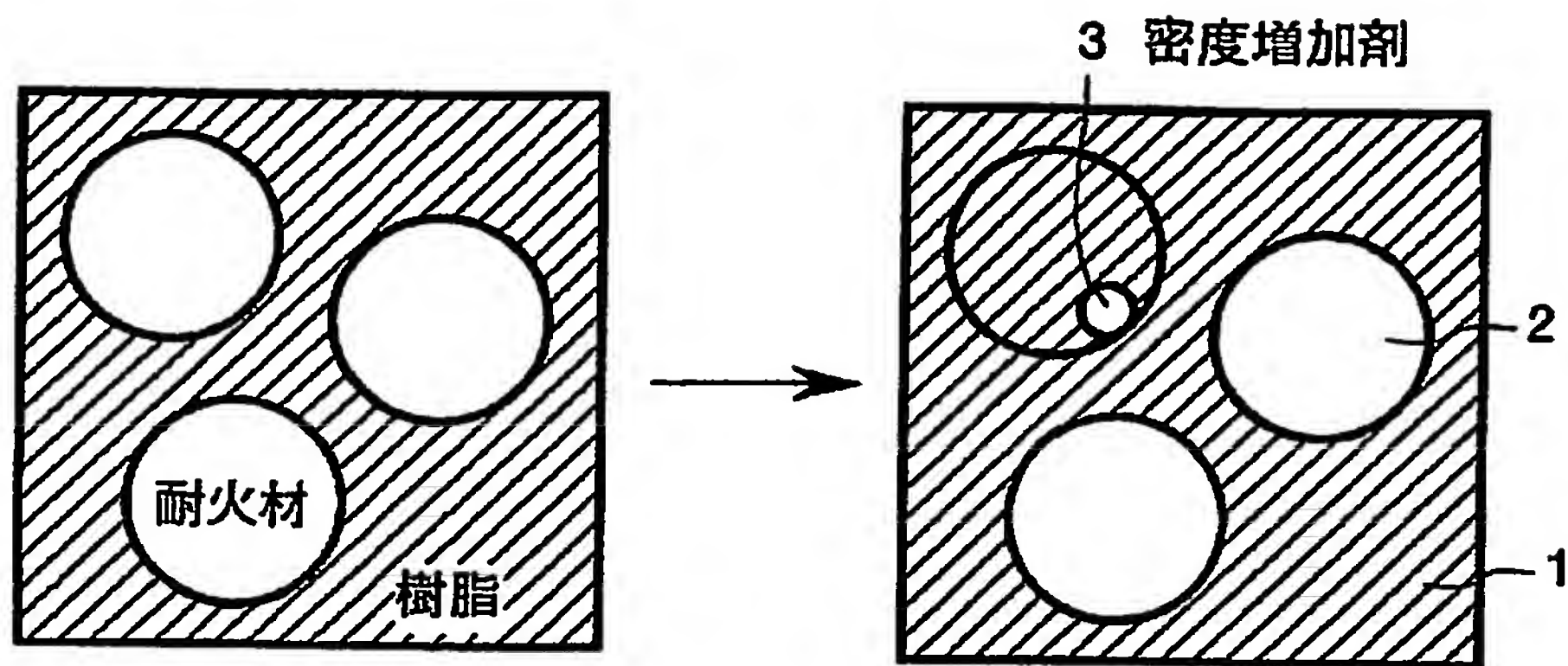


FIG.2

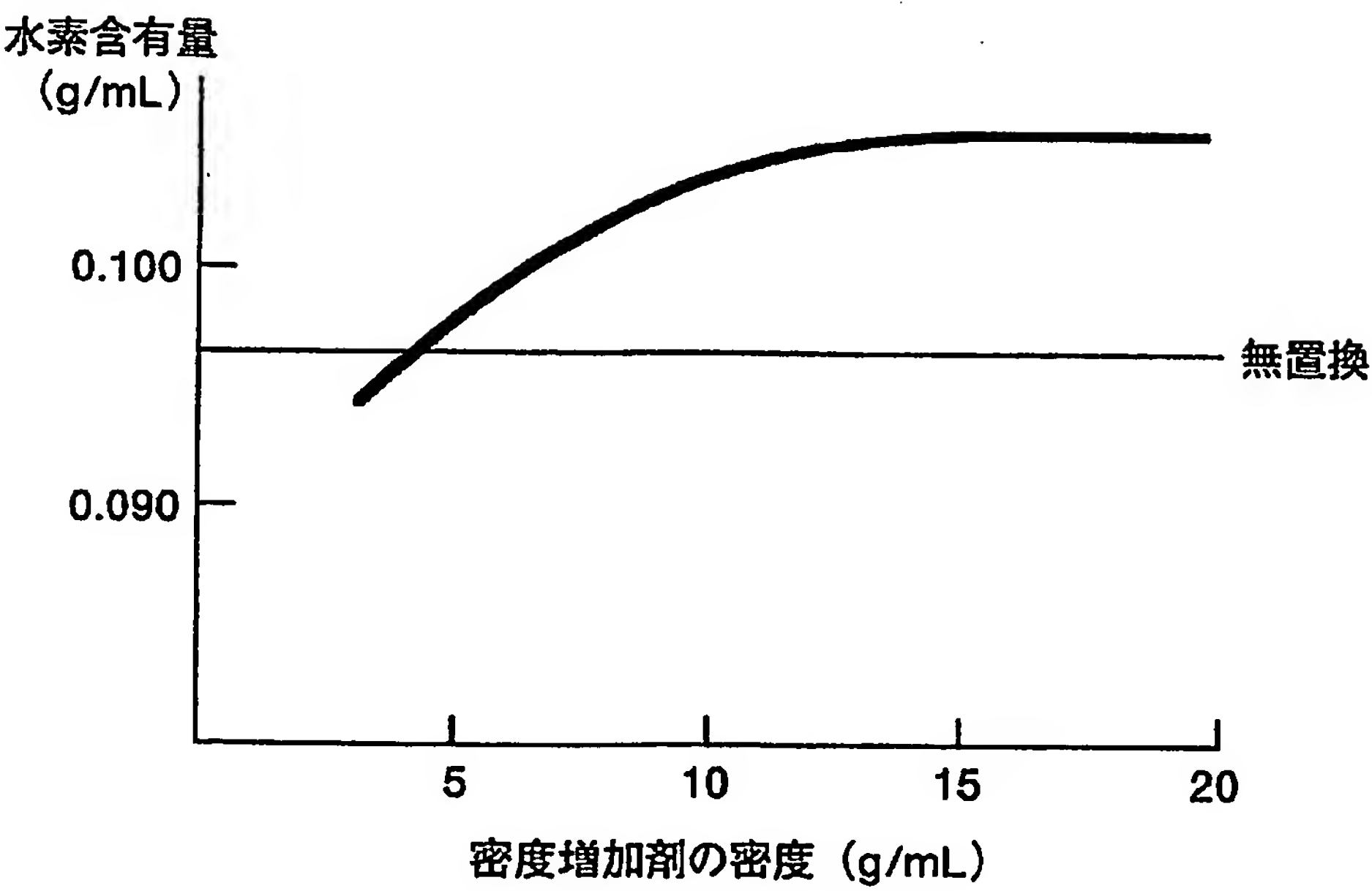
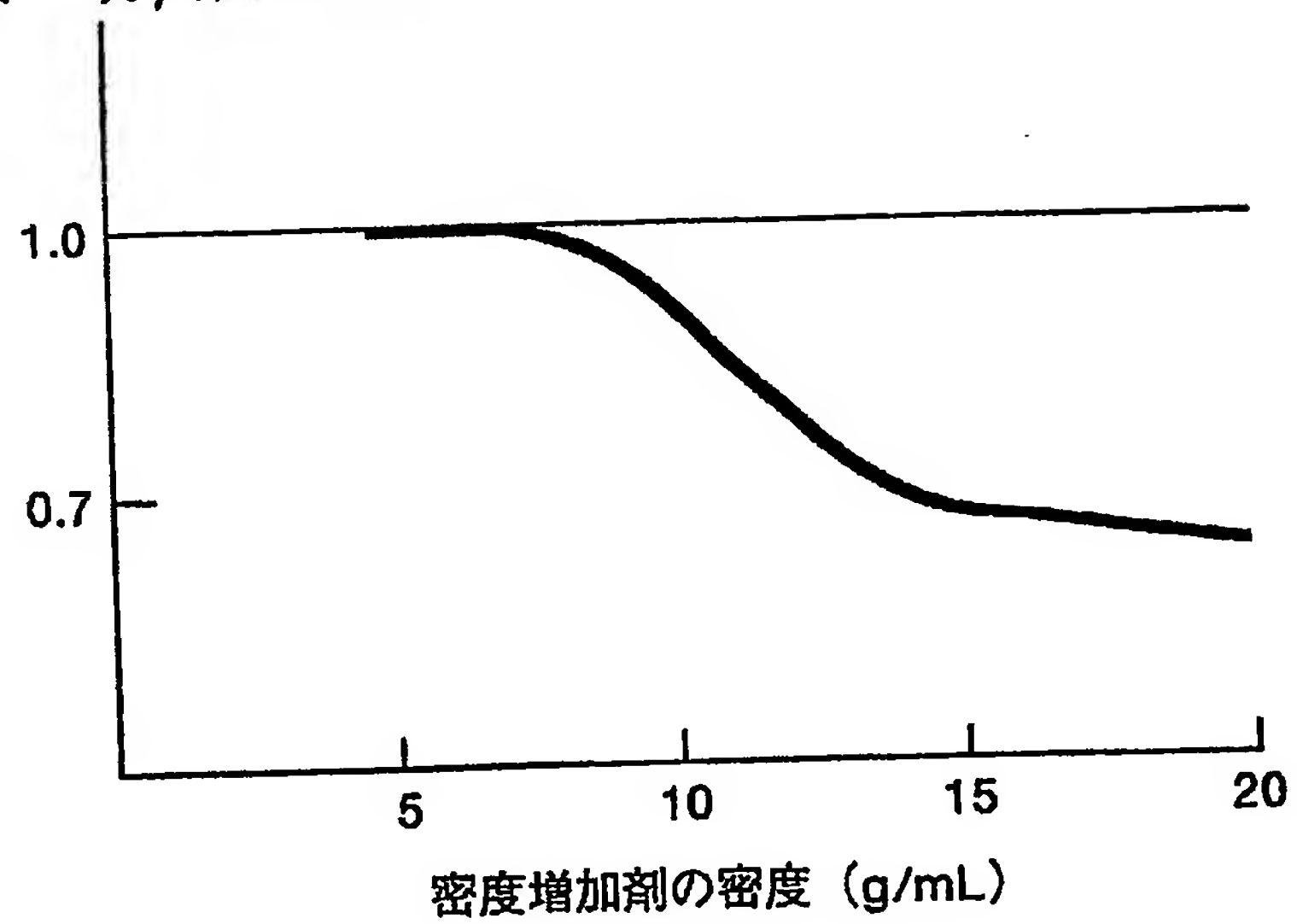


FIG.3

遮蔽体外側の
中性子線+二次 γ 線量相対比



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G21F1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G21F1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL Derwent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-66189 A1 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 05 March, 2003 (05.03.03), Full text (Family: none)	1-19
Y	JP 6-180389 A1 (Sanoya Sangyo Kabushiki Kaisha), 28 June, 1994 (28.06.94), Full text & EP 628968 A1	1-19
A	JP 2003-50295 A1 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 21 February, 2003 (21.02.03), Full text (Family: none)	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April, 2004 (15.04.04)Date of mailing of the international search report
27 April, 2004 (27.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001116

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2004-61463 A1 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Full text (Family: none)	1-19
A	JP 6-148388 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 27 May, 1994 (27.05.94), Full text (Family: none)	1-19
A	JP 60-194394 A1 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 02 October, 1985 (02.10.85), Full text (Family: none)	1-19
A	JP 2001-116885 A1 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 27 April, 2001 (27.04.01), Full text (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) IntCl ⁷ G21F1/10		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) IntCl ⁷ G21F1/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPIL Derwent		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-66189 A1 (三菱重工業株式会社) 2003. 03. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-19
Y	JP 6-180389 A1 (サノヤ産業株式会社) 1994. 06. 28, 全文 & EP 628968 A1	1-19
A	JP 2003-50295 A1 (三菱重工業株式会社) 2003. 02. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日 15. 04. 2004	国際調査報告の発送日 27. 4. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 加賀 直人	4 J 9843
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E A	JP 2004-61463 A1 (三菱重工業株式会社)2004. 02. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 6-148388 A1 (三菱瓦斯化学株式会社)1994. 05. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 60-194394 A1 (三井石油化学工業株式会社)1985. 10. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2001-116885 A1 (三菱重工業株式会社)2001. 04. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-19